F 1130/1

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

L. 040952

SERIA CHIMIE

TOMUL L, ANUL 1988

Comitetul de redacție

Redactor responsabil : Prof. dr. ing. *Voicu Tache*
Redactor responsabil adjunct : Prof. dr. docent *Traian Demian*
Secretar științific : Prof. dr. ing. *Sergiu Călin*

Membrii : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* ; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente* ; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România ; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan* ; Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu* ; Prof. dr. ing. *Octavian Floarea* ; Prof. dr. ing. *Julieta Florea* ; Prof. dr. *Ion Grădișteanu* ; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan* ; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu* ; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu* ; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț* ; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean* ; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu* ; Prof. dr. ing. *Ion Popescu* ; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș* ; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca* ; Prof. dr. ing. *George Rulea* ; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru* ; Prof. dr. *Octavian Stănășilă* ; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu* ; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea* ; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu* ; Prof. dr. docent *Rodica Vîlcu* ; Academician *Radu Voinea*.

Editor : Institutul Politehnic București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40 10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10378, Calea Crivitei 62—64, Bucharest, ROMANIA

Sumar

Rodica Vâlcu, Angela Ionescu, F. A. Gothard
Studiul echilibrului lichid-vapori pentru sisteme binare ce formează azeotropi. Partea II. Sistemul izopentanol-propionat de butil 3

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian, Anca Bălăceanu
Rezistența la coroziune a fontelor lamelare în medii de acizi minerali și clorură de sodiu 11

D. Negoiu, N. Popa
Calcularea vitezei de propagare a undelor ultrasonice în serii de omologi 17

R. Avram, M. Trifan, L. Papahagi, C. Cristescu, I. Duță
Acumularea acizilor liberi și legați sub formă de esteri în procesul oxidării catalitice a n-alcanilor 25

Agneta Bâtcă, D. Turtoi, Irina Ionescu
Stabilitatea termică a rășinii cationice Vionit CS-3 29

D. Costache, Georgeta Costache
Determinarea cinetică a cobaltului în reacția dintre Celestine blue și apă oxigenată. Determinarea vitaminei B_{12} (l. engleză) 37

Th. Bădescu, C. Pătroescu, A. Georgescu
Studii asupra eficienței unor procedee de înnobilare a caolinurilor indigene în vederea obținerii caolinului de uz cosmetic 43

Eugenia Eftimie, E. Segal
Program de calcul în limbaj basic pentru evaluarea parametrilor cinetici neizotermi din date termoanalitice 51

Sz. Lanyi, Cristina Costache, Anne Marie Beșliu, Rodica Stănescu, Irina Constantinescu, I. Constantinescu
Valorificarea azotatului de calciu rezultat de la prelucrarea minereurilor fosfatice sub formă de îngrășăminte lichide 55

Cecilia Constantinescu, Gh. C. Constantinescu
Noi reactivi de dozare a anionului perrenat 61

V. Șerban, Ileana Șerban
Combinații complexe ale uraniului (VI) cu tribenzilfosfinoxid și tribenzilarsinoxid 67

Luminița Vlădescu
Concentrarea și determinarea cantitativă a impurităților cationice din silice obținută industrial, folosind metode cuplate de schimb ionic-spectrometrie 71

Mariana Ciureanu, P. Ciureanu
Proprietățile magnetice ale unor straturi subțiri Ni—Fe depuse electrochimic . . . 77

Steliana Crețu, I. Iliuță, Mariana Cotar Frățilă
Studiu asupra eficienței de inhibare a coroziunii acide determinate de către naftenil (alchil) cianamine și săruri cuaternare de amoniu ale acestora (II) 87

Cristina Mandravel, A. Popescu
Intensitățile integrate ale benzilor de adsorbție din IR și corelarea lor cu parametri structurali și cinetici. Aplicație la derivați ai benzamidei 95

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI KÖNYVTÁR

Summary

Rodica Vâlcu, Angela Ionescu, F. A. Gothard
Liquid-Vapour Equilibrium for Binary Azeotropic Systems. Part II. Isoamyl Alcohol-Butyl Propionate System 3

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian, Anca Bălăceanu
Corrosion Behaviour of Cast Iron in Minerals Acids and Sodium Chloride Media 11

D. Negoiu, N. Popa
Calculation of the Propagation Velocity of Ultrasonic Waves in Series of Homologous Compounds 17

R. Avram, M. Trifan, L. Papahagi, C. Cristescu, I. Duță
Acumulation of Acids and Esters in the Catalytic Oxidation Process of n-Alkanes 25

Agneta Bâtcă, D. Turtoi, Irina Ionescu
Thermic Stability of Vionit CS-3 Cationic Resin 29

D. Costache, Georgeta Costache
Kinetic Determination of Cobalt by the Reaction between Celestine Blue and Peroxide. Determination of Vitamine B_{12} 37

Th. Bădescu, C. Pătroescu, A. Georgescu
Studies on the Efficiency of Some Methods of Ennobling Indigenous Caolins to Obtain the Caolin for Cosmetic Use 43

Eugenia Eftimie, E. Segal
Basic Programe to Estimate the Non-Isothermal Kinetic Parameters from Thermoanalytical Data 51

Sz. Lanyi, Cristina Costache, Anne Marie Beşliu, Rodica Stănescu, Irina Constantinescu, I. Constantinescu
The Valuation of the Second Product Calcium Nitrate as Liquid Fertilizers 55

Cecilia Constantinescu, Gh. C. Constantinescu
New Dosage Reagents for the Perrenat Anion 61

V. Şerban, Ileana Şerban
Complexe Compounds of Uranium (VI) with Tribenzylphosphine Oxide and Tribenzylarsine Oxide 67

Luminița Vlădescu
Quantitative Concentration and Determination of Cationic Impurities from Industrial Silicium Dioxide by Combined Ion Exchange — Spectrometric Methods . . . 71

Mariana Ciureanu, P. Ciureanu
Magnetic Properties of Some Electrodeposited Thin Ni—Fe Films 77

Steliana Crețu, I. Iliuță, Mariana Cotar Frățilă
Studies on Protection Efficiency of Some Naphthenic Amines and Their Quaternary Salts, During Acid Corrosion 87

Cristina Mandravel, A. Popescu
IR Integrate Intensities and Their Correlations with Structural and Kinetic Parameters 95

C.Z. : 66.063.8 :621.602

STUDIUL ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI PENTRU SISTEME BINARE CE FORMEAZĂ AZEOTROPI. PARTEA II. SISTEMUL IZOPENTANOL-PROPIONAT DE BUTIL

RODICA VÎLCU, ANGELA IONESCU, F. A. GOTHARD*

Au fost studiate sistemele formate din componenți asociativi la care componentul neasociativ este mai volatil la presiune mică, în timp ce la presiune mare componentul asociativ este mai volatil (amestecuri formate din alcooli și esteri).

În această lucrare au fost verificate mai multe modele pentru soluții în concordanță cu indicațiile ICSU-CODATA.

Introducere

Într-o serie de studii inițiate de catedra de Chimie-fizică și tehnologie electrochimică din Institutul Politehnic București asupra amestecurilor multicomponente neideale, se înscrie și caracterizarea sistemelor binare formate din componenți asociativi și neasociativi, deoarece efectele cele mai importante ale presiunii asupra volatilității relative apar la amestecuri de substanțe din categorii diferite de polaritate.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele experimentale directe și ale corelării și generalizării pentru sistemul binar izopentanol — propionat de butil.

Partea experimentală

Realizarea studiului se fundamentează pe datele experimentale obținute ebuliometric [1], [2] corelate și generalizate ulterior.

Substanțele chimice utilizate au fost preluate din produsele livrate de firmele „Reactivul" și „Fluka" și în parte sintetizate (propionatul de butil) și apoi purificate conform indicațiilor din literatură [3], [4].

Proprietățile fizice, constantele Antoine, volumul de referință [5], constantele Tsonopoulos [6] pentru reactivii utilizați, sînt prezentate în tabelul 1. Coeficienții viriali ,B,au fost determinați pentru o serie de

* Prof. dr. docent, catedra Chimie fizică; Dr. chimist, ICPEAR — Buc; Dr. ing. ICITPR-Ploiești.

Tabelul 1

Proprietăţile fizice ale substanţelor chimice utilizate în această lucrare

Substanţa	Izopentanol	Propionat de butil
Greutate moleculară	88,146 [15]	130,18 [15]
punct de fierbere, °C	130,61 [15]	146 [15]
parametrii critici T_c (K)	552,8	593,6
parametrii critici P_c (at)	38,2	27,557
parametrii critici V_c (cm³/g)	314	370
M_D^{10}	1,41787 [15]	1,3952 [15]
parachor	242,4	317
μ	1,8 [16]	2,0 [16]
ω	0,6705 [17]	0,491 [17]
densitate 20 °C	0,830	0,866
densitate 25 °C	0,80525	0,8767
Parametrii Antoine A	7,22556	8,86361
Parametrii Antoine B	1254,854	2727,97
Parametrii Antoine C	169,609	310
Volum de referinţă	344,986	468,62
Parametrii Tsonopoulos A	0,00723	−0,0137
Parametrii Tsonopoulos B	−0,0065	−0,0072

temperaturi prin aplicarea metodei Hayden O'Connell [7] şi sînt prezentaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

Coeficienţii viriali B, determinaţi prin metoda Hayden O'Connell

T, K	Izopentanol	Propionat de butil
353,15	−1451,642	−2663,231
363,15	−1348,837	−2456,88
373,15	−1257,114	−2275,25
383,15	−1174,842	−2114,34
393,15	−1100,682	−1970,91
403,15	−1032,535	−1842,34

Valorile parachorului au fost calculate folosind metoda contribuţiilor de grup dată de R. Reid, iar ale parametrilor critici utilizînd metoda Lydersen [5].

Pentru fiecare amestec binar obţinut prin cîntărire, s-au făcut determinări de temperaturi de fierbere la şase presiuni diferite cuprinse între 760—100 mm col Hg. Utilizînd constantele Antoine [5] obţinute prin corelarea datelor experimentale pentru fiecare concentraţie s-au generalizat datele pentru două situaţii diferite :

— pentru cazul izoterm la 5 temperaturi şi anume : 80, 90, 100, 110, 120°C cu ajutorul ecuaţiei de coexistenţă [8];

— pentru cazul izobar la 3 presiuni şi anume : 200, 400, 600 mm Hg, cu ajutorul metodei Milne [9].

Tabelul 3

Rezultatele experimentale $P-T-x$ obținute pentru sistemul alcool izo-amilic — propionat de butil

	T °C	146	133,0	123,5	116,5	111,0	90,5
$x_1 = 0$	PmmHg	762	511,2	387,5	306	221,3	115,5
	T	141,5	129	121	114	100	88
$x_1 = 0,102$	P	750	506	403	319	198	124,5
$x_1 = 0,23$	T°	138	125,5	117,5	109,5	101	83
	P	754,5	512	404	304	230	110
$x_1 = 0,33$	T	136	123	116,5	109	98	81
	P	753	512	406	314	211	104,5
$x_1 = 0,36$	T	135	122,5	115	107,5	96,5	83
	P	747	511	395	308,5	205	118
$x_1 = 0,557$	T	132,5	121	113,5	105,5	95,5	82,5
	P	757	502	408	305	212	121
$x_1 = 0,585$	T	130	118,5	113	104	95,5	81
	P	757	500	401	300	219	113
$x_1 = 0,606$	T	131,5	120	114	105	96,5	79
	P	758	523	425	309	224	104
$x_1 = 0,756$	T	128	117,5	111	103,5	94,5	79
	P	729	514	396,5	299,5	209	104
$x_1 = 0,81$	T	128,5	118	110,5	104	94	83
	P	737	507	399	313	208	125,5
$x_1 = 0,89$	T	128	116,5	110	103	93,5	78
	P	743	506	398,5	303	206,5	100
	T	126	116,5	110,5	103	93,5	80
$x_1 = 1$	P	757	506	406,5	300	203	109

Pentru corelarea datelor s-a utilizat metoda verosimilității maxime, variantă propusă de Panaitescu [10]. De asemenea, au fost definite dimensiunile elipsei de încredere de 95% pentru valori estimate ale parametrilor Wilson [11] NRTL [12] Gothard [13] aleși pentru a obține reziduuri cît mai mici pentru valori ale criteriului S, ale criteriului ρ și g^E/RT împreună cu abaterea standard.

Rezultatele experimentale

Diagramele $(P-x)$ și $(x-y)$ pentru izotermele de la 80 și 90°C definesc un azeotrop. Celelalte izoterme (fig. 1) nu caracterizează un azeotrop.

Pentru cazul izobar sistemul a fost studiat la presiunile 200, 400, 600 mm Hg cu ajutorul metodei Milne.

În figura 2 sînt prezentate diagramele $(T-x)$ și $(x-y)$, pentru sistemul izopentanol — propionat de butil, la cele trei presiuni studiate. În fig. 2.a corespunzătoare izobarei de la 200 mm Hg se pune în evidență formarea unui azeotrop. Calculul și reprezentările grafice pentru izobarele de la 400 și 600 mm nu pun în evidență fenomenul de azeotropie.

Se poate delimita o zonă cuprinsă între 200 și 400 mm Hg și 80 și 100°C în care se formează azeotropul.

Prin aplicarea metodei verosimilității maxime atît pentru date izoterme cît și izobare (tabelul 4) s-au constatat următoarele :

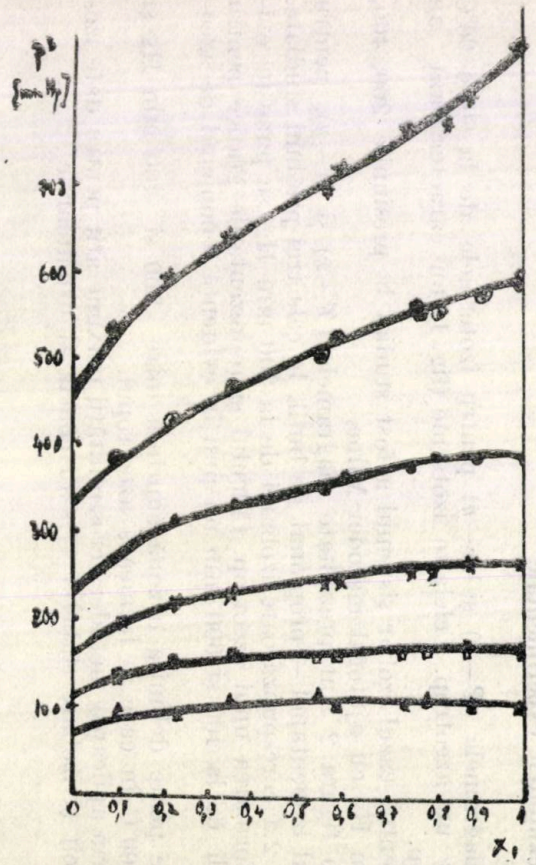


Fig. 1 — Diagrama ($P^S - x$) pentru izotermele de la 80, 90, 100, 110, 120, 130 °C pentru sistemul izopentanol-propionat de butil

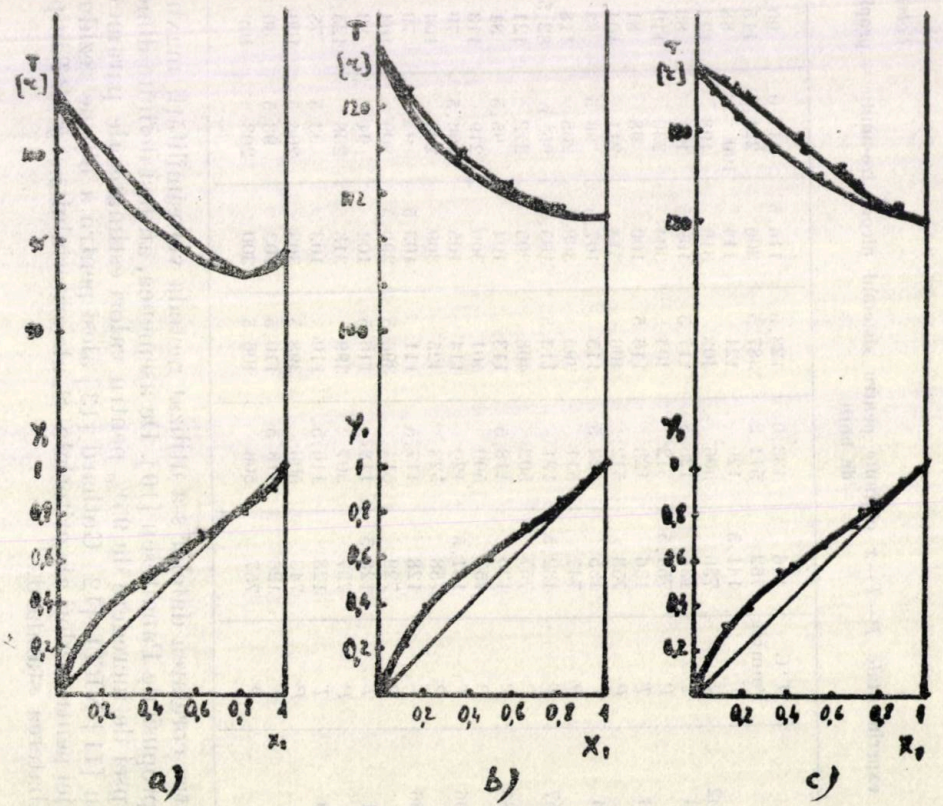


Fig. 2 — Diagramele ($T - x$) ($x - y$) pentru izobarele de la 200, 400, 600 mm col Hg, ale sistemului izopentanol-propionat de butil

Tabelul 4

Parametrii modelelor Wilson (W), NRTL- Gothard (G) obținuți prin minimizarea funcțiilor criteriului S și g^E/RT alături de abaterile standard și dimensiunile domeniului de încredere pentru izobarele de la 200, 400 și 600 mm col. Hg. și izotermele de la 80°, 90°C ale sistemului izopentanol-propionat de butil

Curbele		Model	Parametrii determinați prin minimizarea criteriului S		Criteriul S	q	Abaterea standard	Semiaxele elipsei de încredere de 95%		Unghiul axei mari cu orizontala	Parametrii determinați prin minimizarea funcției g^E/RT	
IZOBARELE	200 mmHg	W	4742,9023	−1627,8354	27,16	1,843	0,02247	1,933	220,5	−21,8	119,0312	212,9095
		NRTL	−1482,6458	4491,7461	27,73	1,862	0,02553	2088	211,2	−62,9	605,1987	1672,0333
		G	1,1936	1,6735	27,06	1,839	0,03695	0,452	0,0664	−58,6	1,4142	1,9319
	400 mmHg	W	1802,0583	− 267,0588	19,26	1,065	0,01045	1958	143,5	−93,2	101,5601	601,1638
		NRTL	− 237,8441	1850,7183	17,67	1,02	0,01037	2816	436,5	−51,1	794,2383	609,2422
		G	1,1793	1,5352	17,42	1,012	0,0111	0,2761	0,02564	−54,0	1,3829	1,2920
	600 mmHg	W	675,5264	405,9111	72,69	2,461	0,0196	3462	166,4	−51,6	109,5293	545,6311
		NRTL	485,2783	496,7036	68,25	2,385	0,01917	5817	163,1	−45,2	1229,9568	− 196,0243
		G	0,9862	0,4844	58,00	2,199	0,022	0,4625	0,00286	−56,4	1,5371	0,9562
IZOTERMELE	80 °C	W	5797,7656	−1781,1804	13,99	1,413	0,01731	2738	344,1	−14,1	2531,4377	− 305,178
		NRTL	−1948,5786	5926,2812	11,95	1,307	0,01717	2310	312,1	−69,8	−1516,6165	4667,5966
		G	0,9988	2,6664	7,595	1,042	0,02008	0,031	0,1265	−75,1	1,0411	2,288
	90 °C	W	2078,7498	253,3154	17,16	1,566	0,01291	2521	249,9	−43,2	2739,9731	− 308,2441
		NRTL	1058,9849	1174,995	17,33	1,573	0,01258	3836	227,8	−46,2	570,2048	1716,8145
		G	1,4568	1,7459	26,54	1,946	0,01132	0,4638	0,09593	−58,9	1,4116	1,7586

— Izobarele de la 200, 400, 600, mm Hg conduc la valori pentru ρ mai mici decît ρ limită 95% estimat a fi 2,45 [10]. Aceasta dovedește că în acest domeniu sistemul se pretează a fi corelat cu oricare din metodele Wilson, NRTL și Gothard.

$$\rho \text{ Gothard} < \rho \text{ NRTL} < \rho \text{ Wilson} < \rho \ 95\%$$

— Izotermele de la 80 și 90°C conduc la același rezultat cu izobarele.

$$\rho \text{ global} < 2{,}45$$

— Izotermele de la 100, 110, 120°C nu pot fi însă bine caracterizate cu nici unul din aceste modele, rezultat ce constituie o limitare.

Zonele de încredere prin elipse 95% atît pentru izobare cît și pentru izotermele de la 80 și 90°C sînt ilustrate în figura 3.

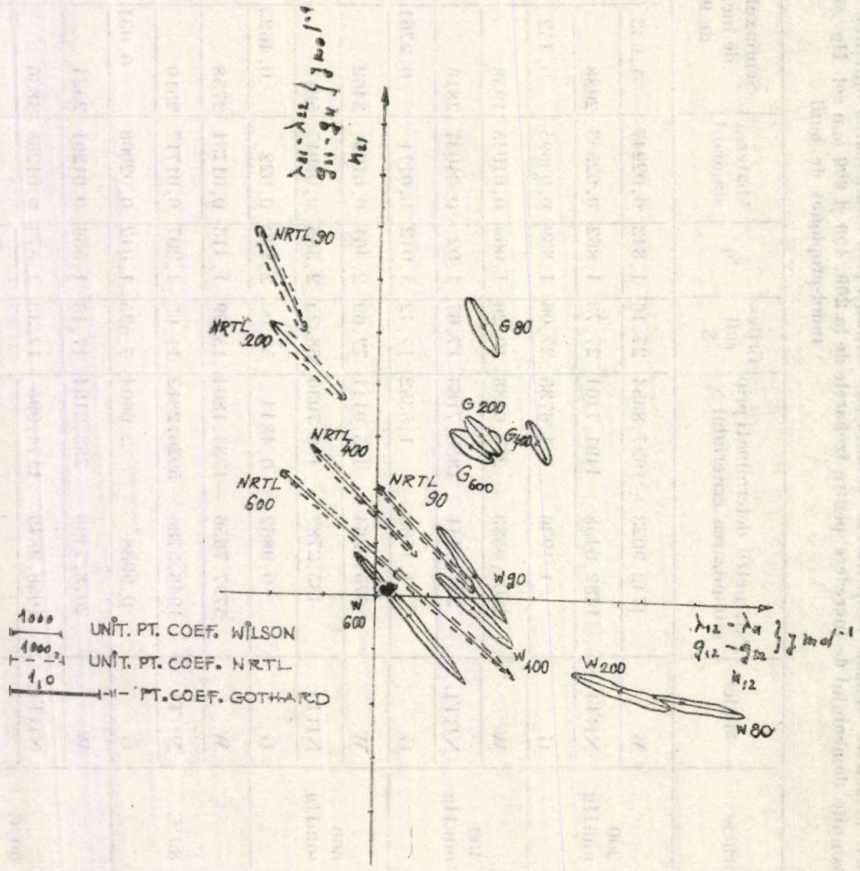


Fig. 3 — Domeniile de încredere pentru parametrii Wilson, NRTL și Gothard care satisfac condiția $\rho < 2{,}45$ pentru sistemul izopentanol-propionat de butil

Concluzii

1. A fost studiat un sistem alcool—ester, despre care nu există date de literatură.

2. A fost descris domeniul azeotropic al sistemului izopentanol—propionat de butil într-un interval de presiune și temperatură și definită una din limitele domeniului.

3. Au fost verificate modelele pentru soluții în cazul sistemelor formate din alcooli și esteri, în conformitate cu indicațiile transmise de ICSU — CODATA.

4. Metoda Milne aplicată pentru cazurile izobare, deși laborioasă a dat rezultate satisfăcătoare, datele obținute au putut fi prelucrate ulterior excelent.

5. S-a realizat compararea performanțelor predictive ale celor mai bune modele cunoscute și în domeniul soluțiilor de neelectroliți (Wilson, NRTL, Gothard), prin criterii noi, pornind de la rezultatele corelării datelor pe principiul verosimilității maxime, criteriile ρ, S și g^E/RT prezentînd o imagine complexă asupra parametrilor și domeniului lor de încredere.

NOTAȚII

A, B, C, — constante conform specificațiilor din text
B, C, — coeficienți viriali de ord. 2, 3, etc.
P, — presiune, în unități specificate în text
T, — temperatura absolută, K
V, — volum
R, — constanta gazelor, cal/mol K
ρ, S — criterii definite prin metoda verosimilității maxime
x, — concentrația în faza lichidă, fracții molare
y, — concentrația în faza vapori, fracții molare
g, — energie literă Gibbs
μ — moment de dipol
ω — factorul acentric

Indici

c, — constante critice

Exponenți

E, — mărimi exces

BIBLIOGRAFIE

1. *W. Swietoslavski*, "Ebuliometric Measurements" Reinhold, Publ. Corp N. 1945.
2. *R. Vilcu, A. Ionescu, F. Gothard*, „Tehnici de lucru în determinarea parametrilor sistemelor binare ce formează azeotropii, A—XII-a sesiune de Comunicări științifice, 29—31 mai 1986 Călimănești (ICECHIM — Rm. Vîlcea).
3. *C. Neniţescu*, „Chimie organică" vol. I, II ed. 1972, Ed. Tehnică.
4. *D. H. Brouns*, J. Research Nath Bur Standard 31, 83, (1943).
5. *F. Gothard*, „Echilibru lichid-vapori" — vol. I (Ed. Acad. RSR 1975).
6. *C. Tsonopoulos*, A I. Ch. E. J. 20, 263 (1974).
7. *Hayden O. Connell*, Ind. Eng. Proc. Des. Dev. 14, 3, 209, (1975).

8. *J. J. Lyunglin, H. C. Van Ness*, Chem. Eng. Sci. 17, 531 (1962).
9. *W. E. Milne*, "Numerical Calculus" Berkelwy 1949.
10. *C. Panaitescu*, Rev. de chimie Bucureşti 33, 32, 1110 (1982).
11. *G. H. Wilson*, J. Am. Chem. Soc 386, 127 (1964).
12. *H. Renon, J. M. Pransnitz*, A. I. Ch. E. Y. 14, 135 (1968).
13. *F. Gothard*, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 24, 3, 340 (1985).
14. Weisberger AE Praskauer J. "Organic solvents", Interscience Publishers Inc New York (1955).
15. *J. Perry*, "Chemical Engineer'S Hand Book" New York Toronto London MC Grow Hill Book Co.

Liquid — Vapour Equilibrium for Binary Azeotropic Systems. Part II. Isoamyl Alcohol- Butyl Propionate System

Systems formed by associative and nonassociative components were investigated. At low pressures the nonassociative component is more volatile than at higher pressures.

The associative component is more volatile, in mixtures formed by alcohols and esters.

C.Z. : 620.193 ;672.1

REZISTENȚA LA COROZIUNE A FONTELOR LAMELARE ÎN MEDII DE ACIZI MINERALI ȘI CLORURĂ DE SODIU

ORTANSA LANȚAUER, CORNELIA MATEESCU, OLGA IULIAN, ANCA BĂLĂCEANU*

Se prezintă teste gravimetrice și electrochimice pentru fonta lamelară în sisteme de acizi minerali și clorură de sodiu 0,01 M — 0,5 M, la diferite temperaturi.

Coroziunea fontelor în medii apoase de acizi minerali și produși cloruraţi este în principal electrochimică. O serie de utilaje care vin în contact cu aceste medii, sînt expuse procesului de coroziune. Utilizarea unor materiale noi în diferite medii corozive trebuie să se facă numai după efectuarea unor cercetări și testări de laborator privind viteza de coroziune și influența diferiților factori asupra comportării la coroziune. În acest sens, studiul de față a fost consacrat comportării la coroziune a unor probe de fontă lamelară, elaborată în țară.

Partea experimentală

Cercetarea și testarea rezistenței la coroziune a fontei lamelare în medii de HCl, NaCl, H_2SO_4 de concentrații 0,01—0,5 M s-a efectuat prin metoda pierderii în greutate și prin măsurători electrochimice : trasarea curbelor galvanostatice staționare curent — potențial. Soluțiile corozive de acid clorhidric, acid sulfuric și clorură de sodiu au fost preparate din reactivi chimici puri și apă distilată. Determinările s-au efectuat la temperaturi de 20—40°C în medii cu și fără agitare. Pentru măsurarea de pierdere în greutate s-au folosit probe circulare de diametru 46 mm și grosime 2 mm.

Compoziția fontei studiate s-a determinat prin analiză fiind :

Element	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr
%	1,64	0,28	3,52	0,013	0,177	0,18	urme

Pentru caracterizarea fontei lamelare s-a efectuat o analiză microscopică a structurii acesteia.

În fig. 1 sînt redate microfotografiile structurilor care apar la probe neatacate și respectiv atacate cu Nital. Proba neatacată (mărire 100 :1)

* Prof. dr. ; Conf. dr. ; Șef lucrări dr., Șef lucrări dr. ing. catedra Tehnologia silicaților și compușilor oxidici ; Ing., CUPSIC

pune în evidență existența grafitului sub formă de filamente în cantitate mare (grafit primar și secundar). Proba atacată (mărire 250 :1) arată că fonta este feritică cu puțină perlită .

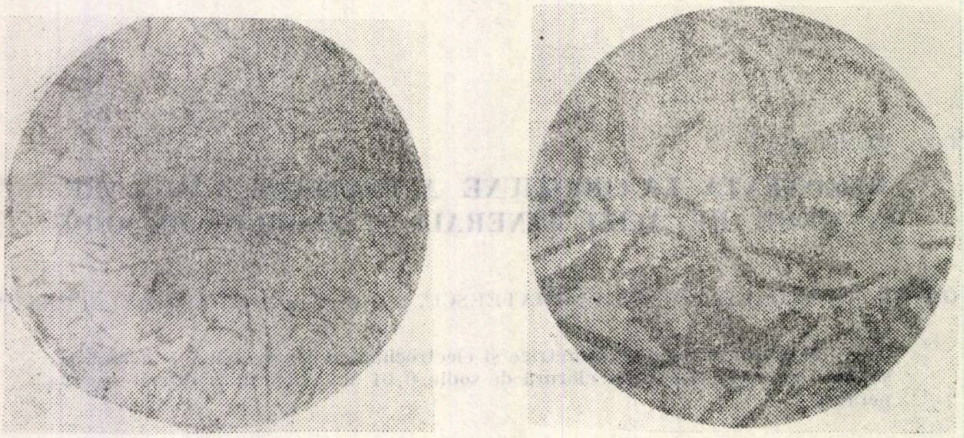


Fig. 1 — Microfotografiile structurii fontei lamelare ; a) probă neatacată mărire 100 : 1 ; b) probă atacată cu Nital, mărire 250 : 1.

Coroziunea fontei în mediile menționate fiind de tip uniform, viteza de coroziune s-a studiat prin metoda gravimetrică. Trasarea curbelor galvanostatice staționare s-a realizat cu ajutorul unui montaj clasic, cunoscut în literatura de specialitate și folosit de autori în alte lucrări anterioare [1].

Rezultate și discuții

a) Măsurători de viteză de coroziune în mediu de acid clorhidric și clorură de sodiu.

Utilizînd metoda pierdere de greutate, s-au obținut curbe de dependență pierdere de greutate—timp, după care s-au calculat vitezele de coroziune funcție de timp. În fig. 2 sînt redate rezultatele obținute pentru fonta lamelară în medii de acid clorhidric de concentrații 0,01 M ; 0,1 M și 0,5 M la $t = 20°C$, în condiții staționare. Se observă că în soluțiile de 0,01 M și 0,1 M, viteza de coroziune scade de la valori mai mari la o valoare staționară de aprox. 10^{-4} kg. $m^{-2}h^{-1}$. În soluții de HCl 0,5 M, viteza de coroziune este mai mare atingînd valori de aprox. 0,05 kg.$m^{-2}h^{-1}$.

În fig. 3 sînt prezentate curbele viteză de coroziune — timp în soluții de clorură de sodiu la tării ionice constante :

$$y = \frac{1}{2} \sum_i Z_i C_i$$

în care y — tăria ionică, Z_i — sarcina ionului ; c_i — concentrația ionului i.

Se observă că în soluții de cloruri vitezele de coroziune sînt mult mai mici decît în soluție de HCl 0,1 M. Se poate evidenția astfel influ-

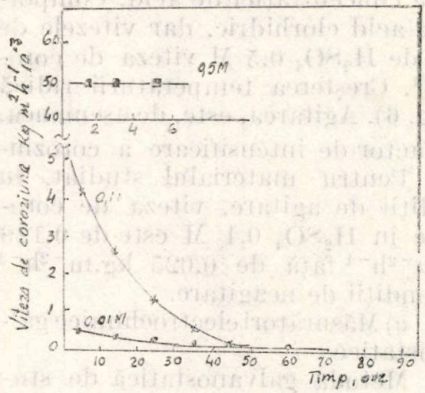


Fig. 2 — Curbele viteză de coroziune — timp. Sistem fontă lamelară, soluție HCl; $t = 20\,°C$, fără agitare.

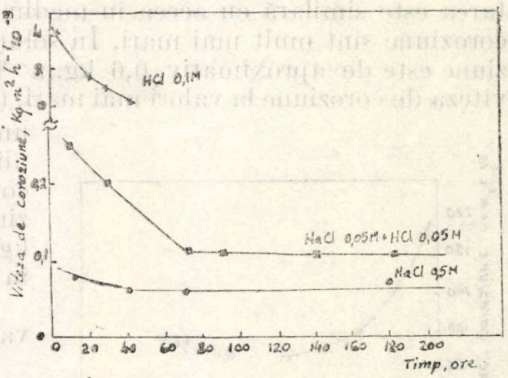


Fig. 3 — Curbele viteză de coroziune — timp Sistem fontă lamelară soluție HCl, NaCl+HCl; $t = 20\,°C$, fără agitare.

ența pH-ului soluției asupra vitezei de coroziune : cu creșterea pH-ului, viteza scade.

În fig. 4 sînt prezentate rezultatele determinărilor făcute la temperaturi diferite. Se observă o creștere a vitezei de coroziune la creșterea temperaturii; determinările au fost limitate la $t < 40°C$, datorită procesului de evaporare care modifică concentrația soluției.

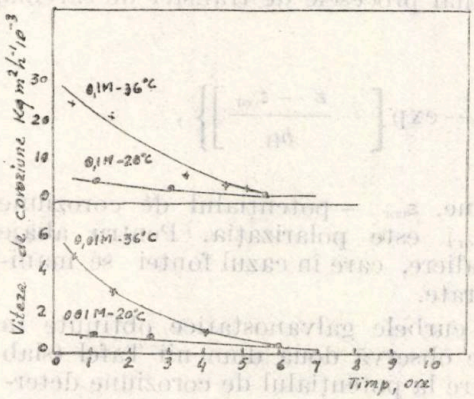


Fig. 4 — Curbele viteză de coroziune — timp la diferite temperaturi. Sistem fontă lamelară, soluție HCl; fără agitare.

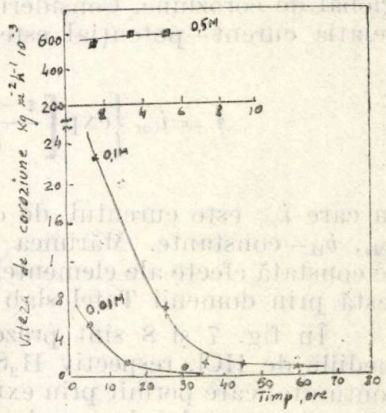


Fig. 5 — Curbele viteză de coroziune — timp. Sistem fontă lamelară soluție H_2SO_4; $t = 20\,°C$; fără agitare.

S-a testat și influența agitării soluției asupra vitezei de coroziune a soluției de HCl 0,1 M pentru un timp de expunere de 5 ore. S-a obținut o viteză de coroziune în condiții de agitare de 0,0298 $kg.m^{-2}h^{-1}$ față de 0,004 $kg.m^{-2}h^{-1}$ în condiții staționare.

b) Măsurători de viteză de coroziune în mediu de acid sulfuric.

În fig. 5 sînt redate curbele de viteză de coroziune — timp în mediu de acid sulfuric de concentrație 0,01 M; 0,1 M și 0,5 M. Se observă o

creștere a vitezei de coroziune cu mărirea concentrației de acid. Comportarea este similară cu aceea în mediu de acid clorhidric, dar vitezele de coroziune sînt mult mai mari. În soluții de H_2SO_4 0,5 M viteza de coroziune este de aproximativ 0,6 $kg.m^{-2}h^{-1}$. Creșterea temperaturii ridică viteza de coroziune la valori mai mari. (fig. 6). Agitarea, este, de asemenea, un factor de intensificare a coroziunii. Pentru materialul studiat, în condiții de agitare, viteza de coroziune în H_2SO_4 0,1 M este de 0,129 $kg.m^{-2}h^{-1}$ față de 0,025 $kg.m^{-2}h^{-1}$ în condiții de neagitare.

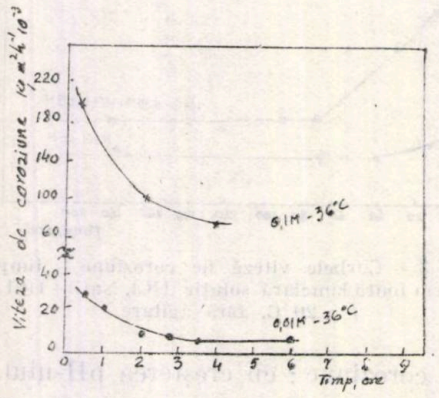


Fig. 6 — Curbele viteză de coroziune timp la diferite temperaturi. Sistem fontă lamelară / soluție H_2SO_4; fără agitare.

c) Măsurători electrochimice galvanostatice.

Metoda galvanostatică de studiere a proceselor de electrod este utilă cercetării coroziunii metalelor și aliajelor în domeniul activ atac coroziv. După cum arată vitezele de coroziune, acest tip de atac coroziv este caracteristic și materialului studiat.

S-au obținut curbele curent—potențial, catodice și anodice care corespund celor două procese de electrod cuplate ce determină procesul global de coroziune. Considerînd numai procesele de transfer de sarcină, relația curent—potențial este :

$$i = i_{cor}\left\{\exp\left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_{cor}}{b_{Me}}\right] - \exp\left[-\frac{\varepsilon - \varepsilon_{cor}}{b_H}\right]\right\},$$

în care i_{cor} este curentul de coroziune, ε_{cor} — potențialul de coroziune b_{Me}, b_H—constante. Mărimea $(\varepsilon - \varepsilon_{cor})$ este polarizația. Pentru aliaje se constată efecte ale elementelor de aliere, care în cazul fontei se manifestă prin domenii Tafel slab conturate.

În fig. 7 și 8 sînt prezentate curbele galvanostatice obținute în mediile de HCl, respectiv H_2SO_4. Se observă două domenii Tafel (slab conturate) care permit prin extrapolare la potențialul de coroziune determinarea curentului de coroziune. În tabelul 1 sînt date valorile obținute grafic pentru curentul și potențialul de coroziune. Se confirmă rezultatele obținute prin metoda gravimetrică și anume că viteza de coroziune (proporțională cu valoarea curentului de coroziune) crește cu creșterea concentrației de acid. Se observă în general o creștere a curentului de coroziune cu scăderea pH-ului, ceea ce indică o viteză de coroziune mărită în soluții puternic acide.

Pantele Tafel relativ mari, corespunzătoare dizolvării anodice arată un control mixt al procesului de coroziune prin transfer de sarcină și transfer de masă (2,3). În condițiile coroziunii în circuit deschis (deci

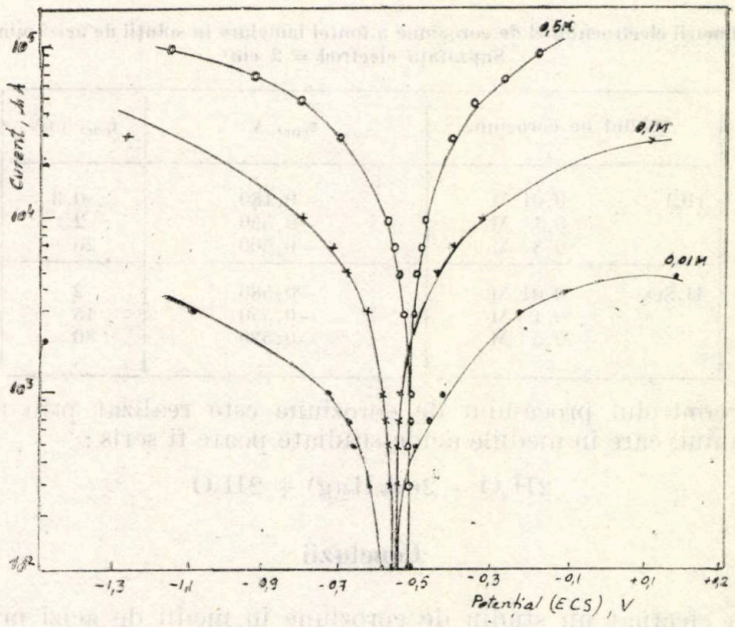


Fig. 1 — Curbele galvanostatice staționare curent-potențial. Sistem fontă lamelară/HCl; $t = 20\,°C$; $S = 2\ cm^2$; $S = 2\ cm^2$; fără agitare.

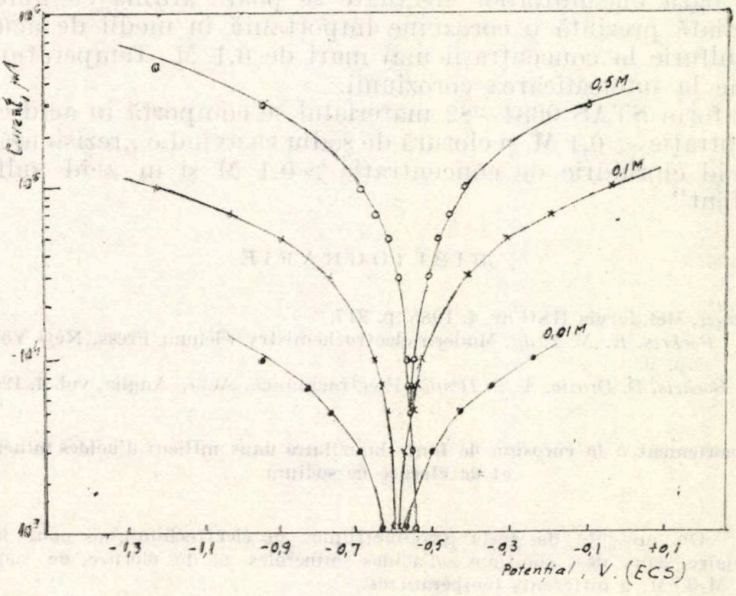


Fig. 8 — Curbele galvanostatice staționare curent — potențial; Sistem fontă lamelară / H_2SO_4; $t = 20\,°C$; $S = 2\ cm^2$; fără agitare.

Tabelul 1

Parametrii electrochimici de coroziune a fontei lamelare în soluții de acizi minerali
Suprafața electrod = 2 cm²

Mediul de coroziune		ε_{cor}, V	i_{cor}, mA
HCl	0,01 M	−0,180	0,3
	0,1 M	−0,550	2
	0,5 M	−0,500	20
H_2SO_4	0,01 M	−0,580	2
	0,1 M	−0,550	15
	0,5 M	−0,520	30

practic) controlul procesului de coroziune este realizat prin reducerea hidrogenului, care în mediile acide studiate poate fi scris :

$$2H_3O + 2e \leftrightarrows H_2(g) + 2H_2O$$

Concluzii

S-a efectuat un studiu de coroziune în medii de acizi minerali și clorură de sodiu asupra fontei lamelare. Rezultatele obținute arată prezența unor procese de dizolvare activă a materialului studiat. S-a pus în evidență formarea pe suprafața probelor studiate a unor filme neprotectoare.

Pe baza măsurătorilor efectuate se poate afirma că fonta lamelară studiată prezintă o coroziune importantă în medii de acid clorhidric și sulfuric la concentrații mai mari de 0,1 M. Temperatura și agitarea duc la intensificarea coroziunii.

Conform STAS 9684—82 materialul se comportă în acid clorhidric de concentrație $< 0,1$ M și clorură de sodiu ca având o „rezistență medie", iar în acid clorhidric de concentrație $> 0,1$ M și în acid sulfuric ca „nerezistent".

BIBLIOGRAFIE

1. *O. Landauer*, Metalurgia RSR nr. 4, 1985, p. 217.
2. *Y. O'M. Bockris, K. N. Redy*, Modern electrochemistry Plenum Press, New York, 1970, cap. 9.
3. *Y. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic*, Electrochimica Acta, Anglia, vol. 4, 1961, pg. 365.

Comportement à la corosion de fonte lamellaire dans milieux d'acides minérales et de clorure de sodium

On présente de tests gravimétriques et électrochimiques pour fonte lamélaire dans des solutions d'acides minérales et de clorure de sodium 0,01 M-0,5M, à différents températures.

C.Z.: 66.084

CALCULAREA VITEZEI DE PROPAGARE A UNDELOR ULTRASONICE IN SERII DE OMOLOGI

D. NEGOIU, N. POPA *

În această lucrare se prezintă modul de aplicare al funcțiilor de regresie cu mai multe variabile la calcularea vitezei de propagare a undelor ultrasonice într-o seri de omologi (alcani, alcooli, acizi carboxilici etc.). Se prezintă de asemenea și o relație empirică pentru calcularea aceleiași mărimi. Valorile vitezei de propagare a undelor ultrasonice determinate experimental sînt în bună concordanță cu cele calculate din ecuațiile de regresie.

I. Introducere

Absența unei concepții unitare asupra stării lichide, privită și în prezent, ca intermediară între starea gazoasă și cea cristalină, a împiedicat dezvoltarea unei teorii riguroase a propagării undelor ultrasonice ,în medii lichide.

În aceste condiții, pe baza datelor experimentale acumulate și respectiv a teoriilor modeliere, o serie de cercetători au stabilit regularități empirice și semiempirice, între viteza de propagare a undelor ultrasonice și mărimi ca masa moleculară, densitate, indice de refracție, temperatură de fierbere etc. [2—10].

Deși aceste relații, legînd viteza de propagare a undelor ultrasonice de principalii parametri ai mediului elastic străbătut, prezintă o mare importanță, limitarea domeniului lor de aplicabilitate la un număr foarte restrîns de compuși și pe un anumit interval de variație a parametrilor termodinamici, a redus considerabil utilitatea lor.

II. Rezultate și discuții

Urmărind variația vitezei de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental pentru o gamă largă de compuși ce aparțin unor clase diferite de substanțe, în funcție de masa moleculară M, numărul de atomi m, compresibilitatea adiabatică și temperatura de fierbere T,

* Prof. dr. doc.; Asist. dr., catedra Chimie anorganică și tehnologie anorganică

se constată că pentru aceeași serie, fiecare din mărimile indicate, prezintă o variație relativ regulată la trecerea de la un compus la altul.

Interdependența dintre valoarea vitezei de propagare și mărimile respective, rezultă și din relația (1), stabilită în mod empiric :

$$v = \sqrt{K \frac{m^{1/2} 10^8}{T \beta_{ad} M^{1/2}}} \qquad (1)$$

unde K este o mărime, a cărei valoare s-a dovedit a avea un caracter aditiv, fiind dată de suma valorilor unei constante k_1 specifice fiecărei clase de compuși (tabel 1) și a unei constante k_2 corespunzătoare entităților structurale constituente (tabel 2).

Tabelul 1

Valorile (k_1) specifice fiecărei clase de compuși

clasa	alcani	alchene	alchine	Cicloalcani	cicloalchene	ioduri de alchil	bromuri de alchil	alcooli	acizi	esteri	cetone
k_1	700	700	700	645	645	665	670	780	800	700	750

Tabelul 2

Valorile constantei (k_2) specifice entităților structurale

grupa	$-CH_3$	$-CH_2-$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{CH}}-$	$=C=$	$-CH=CH_2$	$-C\equiv CH$	$-OH$	$=C=O$	$-\overset{\vert}{\underset{OH}{C=O}}$
k_2	65	57	30	20	133	143	70	80	110

Așa cum evidențiază tabelul 3 și 4, între valorile vitezei de propagare a undelor ultrasonice determinate experimental și cele calculate cu ajutorul relației (1), există o concordanță satisfăcătoare, avînd în vedere și faptul că eroarea experimentală este în jur de 1%.

Deși, valoarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice, calculată cu ajutorul relației (1), în cazul alcoolilor, prezintă abateri la capetele de serie de circa 2—3%, (tabel 4) relația prin caracterul ei mai general decît cele cunoscute pînă în prezent, poate fi considerată utilă atît pentru calcularea vitezei de propagare a undelor ultrasonice cît și în determinarea unor parametri ai mediului elastic, parcurs de aceste unde.

Abaterile semnalate la capetele de serie în cazul alcoolilor ne-au determinat să recurgem în același sens la folosirea funcțiilor de regresie cu mai multe variabile.

Tabelul 3

Viteza de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental și calculată cu relația (4)

Nr. crt.	compusul	$M^{1/2}$	T °K	$\beta \cdot 10^{12}$ $cm^2 \cdot dyn^{-1}$	$m^{1/2}$	$v \cdot ms^{-1}$	
						exp. 20°C	calc (4)
1	pentan	8,48	309,1	158,17	4,12	1005	999
2	isopentan	8,48	301,1	165,23	4,12	988	1002
3	hexan	9,28	341,8	130,14	4,47	1080	1072
4	heptan	10,09	371,4	108,50	4,79	1158	1149
5	octan	10,68	398,5	98,78	5,09	1200	1191
6	isooctan (2,2,4 trimetil pentan)	10,68	372,3	117,46	5,09	1110	1111
7	nonan	11,30	424,1	89,13	5,38	1250	1244
8	decan	11,91	447,1	86,83	5,65	1263	1260
9	undecan	12,49	468,9	83,89	5,91	1271	1271
10	dodecan	13,03	489,5	79,44	6,16	1299	1305
11	tridecan	13,56	507,1	75,44	6,40	1325	1338
12	tetradecan	14,07	527,2	72,50	6,63	1349	1365
13	pentenă 1	8,36	303,2	160,74	3,87	985	981
14	hexenă 1	9,16	337,6	132,24	4,24	1059	1053
15	heptenă 1	9,89	366,7	112,75	4,58	1128	1123
16	octenă 1	10,58	395,4	99,51	4,89	1183	1179
17	nonenă 1	11,20	412,5	91,09	5,19	1225	1236
18	decenă 1	11,83	445,1	85,86	5,47	1252	1253
19	undecenă 1	12,41	465,6	75,90	5,74	1315	1323
20	tridecenă 1	13,50	505,8	72,04	6,24	1345	1364
21	pentină 1	8,24	318,9	157,02	3,60	960	951
22	hexină 1	9,06	344,6	132,75	4, 0	1029	1024
23	heptină 1	9,80	372,8	113,57	4,35	1096	1092
24	octină 1	10,50	399,4	100,65	4,69	1154	1151
25	decină 1	11,74	447,2	86,57	5,29	1228	1233
26	ciclohexan	9,17	354,1	76,42	4,24	1296	1299
27	metilciclohexan	9,89	373,1	84,57	4,58	1244	1228
28	cis decalină	11,75	466,2	53,37	5,29	1446	1460
29	trans decalină	11,75	458,2	57,94	5,29	1406	1415
30	ciclohexenă	9,17	356,1	72,51	4,00	1304	1304
31	ciclopentadienă	8,12	315,1	61,57	3,31	1420	1426

Tabelul 4

Viteza de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental și calculată cu relația (5)

Nr. crt.	compusul	$M^{1/2}$	T °K	$\beta \cdot 10^{12}$ $cm^2 \cdot dyn^{-1}$	$m^{1/2}$	v. ms^{-1}	
						exp. 20 °C	calc (4)
1	iodură de metil	11,70	315,2	62,93	2,23	835	837
2	iodură de etil	12,48	345,0	67,89	2,82	870	871
3	iodură de n propil	13,03	375,1	66,20	3,31	930	929
4	iodură de n butil	13,56	403,2	64,70	3,74	978	976
5	bromură de etil	10,43	311,5	84,50	2,80	900	902
6	bromură de n propil	11,09	344,0	80,19	3,31	960	959
7	bromură de i propil	11,09	333,2	88,60	3,31	925	917
8	bromură de n butil	11,70	374,3	80,02	3,74	990	984
9	metanol	5,64	337,8	100,14	2,45	1120	1084
10	etanol	6,79	351,4	90,48	3,00	1182	1164
11	propanol 1	7,75	370,5	82,98	3,46	1224	1223
12	propanol 2	7,75	355,4	93,64	3,46	1166	1164
13	butanol 1	8,60	391,1	77,24	3,87	1267	1272
14	butanol 2	8,60	373,3	83,43	3,87	1224	1241
15	pentanol 1	9,38	411,1	73,36	4,24	1294	1309
16	hexanol 1	10,11	430,8	69,73	4,58	1324	1344
17	heptanol 1	10,77	449,5	67,83	4,89	1342	1368
18	octanol 1	11,40	467,8	65,98	5,19	1357	1390
19	nonanol 1	12,00	486,7	62,44	5,47	1392	1434
20	decanol 1	12,56	504,8	61,29	5,74	1403	1452
21	acid metanonic	6,75	373,1	49,15	2,23	1285	1307
22	acid etanoic	7,74	391,7	71,76	2,82	1152	1147
23	acid n propanoic	8,60	414,3	73,01	3,31	1176	1167
24	acid n butanoic	9,38	436,1	71,77	3,74	1206	1199
25	acid n pentanoic	10,09	459,1	68,63	4,12	1245	1240
26	acid n hexanoic	10,77	478,5	65,88	4,47	1283	1280
27	acid n heptanoic	11,40	496,1	63,47	4,79	1310	1317
28	acid n octanic	12,00	512,3	61,84	5,09	1333	1348
29	acid n nonanoic	12,17	526,5	61,33	5,38	1347	1390
30	formiat de etil	8,60	327,2	36,43	3,31	1731	1734
31	formiat de amil	10,77	403,2	74,85	4,47	1217	1231
32	acetat de metil	8,60	330,6	79,93	3,31	1165	1174
33	acetat de etil	9,38	350,2	80,47	3,74	1175	1188
34	acetat de n propil	10,10	374,8	79,97	4,12	1190	1200
35	acetat de n butil	10,67	399,7	68,58	4,24	1285	1269
36	dimetil cetonă	7,61	329,3	88,49	3,16	1189	1170
37	metol etil cetonă	8,49	352,8	80,14	3,60	1245	1235
38	dietil cetonă	9,27	375,4	70,87	4,00	1319	1320
39	di-n-propil cetonă	10,67	417,4	64,03	4,69	1380	1392
40	acetil acetonă	10,00	410,2	53,56	3,87	1383	1390

Plecînd astfel, de la cea mai simplă funcție de regresie liniară, scrisă în general (2) :

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + \cdots + nx_n \tag{2}$$

și folosind metoda celor mai mici pătrate, se obține, în cazul în care y este funcție de trei variabile x_1, x_2 și x_3 sistemul de ecuații normale (3) :

$$\begin{aligned} na + bx_1 + cx_2 + dx_3 &= y \\ ax_1 + bx_1^2 + cx_1x_2 + dx_1x_3 &= x_1y \\ ax_2 + bx_1x_2 + cx_2^2 + dx_2x_3 &= x_2y \\ ax_3 + bx_1x_3 + cx_2x_3 + dx_3^2 &= x_3y \end{aligned} \tag{3}$$

sistem, care în urma rezolvării prin metoda simplex, ne permite determinarea valorilor numerice ale constantelor a, b, c, și d ale ecuației de regresie.

Parcurgerea practică a algoritmului pentru $x_1 = M$, $x_2 = \rho$, $x_3 = T$ și $y = v$, conduce la următoarele valori pentru coeficienții de regresie : $a = -204{,}6924$; $b = -3{,}0991$; $c = 965{,}8479$; $d = 2{,}6987$; respectiv la ecuația (4) :

$$v = -204{,}6924 - 3{,}0991.M + 965{,}8479\ \rho + 2{,}6987.T \tag{4}$$

ecuație, care se aplică în seria alcanilor, cu rezultate bune (tab. 5).

Un indicator al interdependenței dintre variabila v (viteza de propagare a undelor ultrasonice) și ansamblul celorlalte mărimi (M — masa moleculară, ρ — densitatea și T — temperatura de fierbere) este coeficientul corelației multiple de sondaj care pentru m experiențe este dat de relația (5) :

$$R_v(M,\rho,T) = \sqrt{\frac{a\Sigma v + b\Sigma Mv + c\Sigma v + d\Sigma Tv - 1/m\,(\Sigma v)^2}{\Sigma v^2 - 1/m\,(\Sigma v)^2}} \tag{5}$$

Gradul de intensitate al corelației dintre mărimile discutate este dat de acest coeficient de corelație, care în cazul alcanilor este (6) :

$$R_v(M,\rho,T) = 0{,}9980 \tag{6}$$

valoare care fiind foarte apropiată de unitate ne indică o legătură pronunțată între mărimile respective.

Pentru $x_1 = M$, $x_2 = n$, $x_3 = T$, și $y = v$, se obține în mod asemănător, cu un coeficient de corelație de 0,9985, ecuația (7) :

$$v = -1898{,}208 - 3{,}2M + 1669{,}7659n + 2{,}8554T \tag{7}$$

care de asemenea se aplică cu rezultate bune, așa cum evidențiază tabelul 6.

Atît pentru verificarea calculelor anterioare, cît și pentru operativitatea determinării ecuațiilor de regresie, în cazul celorlalte serii de compuși, algoritmul a fost tradus în limbaj FORTRAN.

Tabelul 5

Viteza de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental și calculată cu relația (7)

Nr. crt.	compusul	$M(x_1)$	$\delta(x_2)$	$T(x)_3$	v, ms^{-1} exp. 20 °C	$v(y)$ ms^{-1} calc.
1	pentan	72,15	0,626	309,1	1005	1010
2	isopentan	72,15	0,620	301,1	988	983
3	hexan	86,17	0,660	341,8	1080	1086
4	heptan	100,20	0,684	371,4	1158	1148
5	octan	114,22	0,703	398,5	1200	1200
6	isooctan (2,2,4 trimetil pentan)	114,22	0,692	372,3	1110	1114
7	nonan	128,25	0,718	424,1	1250	1245
8	decan	142,28	0,730	447,1	1263	1265
9	undecan	156,30	0,738	468,9	1271	1277
10	dodecan	170,32	0,748	489,5	1299	1310
11	tridecan	184,35	0,755	507,1	1325	1321
12	tetradecan	198,38	0,761	527,2	1349	1339

Tabelul 6

Viteza de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental și calculată cu relația (9)

Nr. crt.	compusul	$M(x_1)$	$n(x_2)$	$T(x_3)$	v, ms^{-1} exp. 20 °C	$v \cdot ms^{-1}$ calc.
1	pentan	72,15	1,3575	309,1	1005	1011
2	isopentan	72,15	1,3537	301,1	988	984
3	hexan	86,17	1,3749	341,8	1080	1088
4	heptan	100,20	1,3838	371,4	1158	1144
5	octan	114,22	1,3974	398,5	1200	1196
6	isooctan (2,2,4 trimetil pentan)	114,22	1,3915	372,3	1110	1111
7	nonan	128,25	1,4056	424,1	1250	1241
8	decan	142,28	1,4120	447,1	1263	1266
9	undecan	156,30	1,4151	468,9	1271	1282
10	dodecan	170,32	1,4219	489,5	1299	1310
11	tridecan	184,35	1,4258	507,1	1325	1322
12	tetradecan	198,38	1,4289	527,2	1349	1339

Pe baza aceluiași algoritm s-au obținut astfel următoarele ecuații de regresie :

$$v = 17\,092{,}5977 - 8{,}7262M - 15\,117{,}875n + 13{,}7858T \quad (8)$$

$$v = -1691{,}7214 - 4{,}3708M + 896{,}1306\rho + 5{,}5457T \quad (9)$$

pentru acizii carboxilici, și :

$$v = -1662{,}6025 - 2{,}307M\ 1537{,}4646n + 2{,}4171T \quad (10)$$

$$v = -681{,}0459 + 0{,}3165M + 1919{,}8257\rho + 0{,}9028T \quad (11)$$

pentru alcooli.

Valorile coeficienților de corelație sînt și în cazul acestor ecuații foarte apropiate de unitate, ceea ce indică o strînsă interdependență între variabila v și ansamblul celorlalte mărimi.

Așa cum rezultă din tabelul 7 calcularea vitezei de propagare a

Tabelul 7

Viteza de propagare a undelor ultrasonice determinată experimental și calculată cu relațiile (10—13)

Nr. crt.	compusul	$M(x_1)$	$n(x_2)$	$\delta(x_2'')$	$T(x_3)$	v, ms^{-1} exp. 20 °C	$v(y)$, ms^{-1} calc	
							$f(M, n, T)$	$f(M, \rho, T)$
1	acid metanoic	46,03	1,3650	1,232	373,1	1285	1208	1284
2	acid etanoic	60,05	1,3720	1 050	391,7	1152	1266	1157
3	acid n propanoic	74,08	1,3872	0,992	414,3	1176	1187	1170
4	acid n butanoic	88,10	1,3979	0,958	436,1	1206	1202	1201
5	acid n pentanoic	102,13	1,4070	0,940	459,1	1245	1259	1250
6	acid n hexanoic	116,15	1,4144	0,922	478,5	1283	1292	1280
7	acid n heptanoic	130,18	1,4216	0,918	496,1	1310	1304	1313
8	acid n octanoic	144,21	1,4275	0,910	512,3	1330	1316	1334
9	acid n nonanoic	158,05	1,4306	0,899	526,5	1347	1344	1343
10	metanol	32,04	1,3289	0,796	337,8	1120	1123	1160
11	etanol	46,06	1,3614	0,790	351,4	1182	1174	1168
12	propanol 1	60,09	1 3856	0,803	370,5	1224	1224	1215
13	propanol 2	60,09	1,3775	0,785	355,4	1160	1170	1165
14	butanol 1	74,12	1,3993	0,809	391,1	1266	1263	1249
15	butanol 2	74,12	1,3972	0,801	373 3	1224	1219	1217
16	pentanol 1	88,15	1,4099	0,814	411,1	1294	1295	1281
17	hexanol 1	102 18	1,4183	0,819	430,8	1324	1342	1312
18	heptanol 1	116,20	1,4253	0,821	449,5	1342	1347	1337
19	octanol 1	130,23	1,4296	0,823	467,8	1357	1364	1362
20	nonanol 1	144,26	1,4343	0,829	486,7	1392	1388	1395
21	decanol 1	158,29	1,4358	0,830	504,8	1403	1397	1418

undelor ultrasonice în compușii respectivi cu ecuațiile (8), (9), (10), (11), conduce la rezultate ce sînt în concordanță cu cele determinate experimental.

Această concordanță bună între valorile vitezelor de propagare a undelor ultrasonice, determinate experimental și cele calculate cu ajutorul relațiilor anterioare, ne îndreptățește să întrevedem extinderea acestei metode și asupra altor clase de compuși.

În felul acesta, se creează posibilitatea calculării vitezei de propagare a undelor ultrasonice într-o serie de compuși chimici cît și a mărimilor dependente (masa moleculară, densitatea, temperatura de fierbere) printr-o metodă experimentală operativă.

III. Partea experimentală

În vederea realizării acestei lucrări, s-a construit, în cadrul catedrei, o instalație optică pentru măsurarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice în fază lichidă.

Acest aparat, care are la bază interacția dintre unda luminoasă și unda ultrasonică, fenomen descoperit de Debye și Sears [11], este compus din două părți distincte; instalația optică și generatorul de unde ultrasonice.

Înalta frecvență necesară excitării piezocuarțului, a fost obținută în două părți constructiv diferite; un oscilator cu cuplaj electronic, ce acoperă o gamă de frecvență de la 1 la 48 MHz și un oscilator pilotat cu cuarț.

Cunoscînd distanța focală f a lentilei convergente L_3, figura 1,

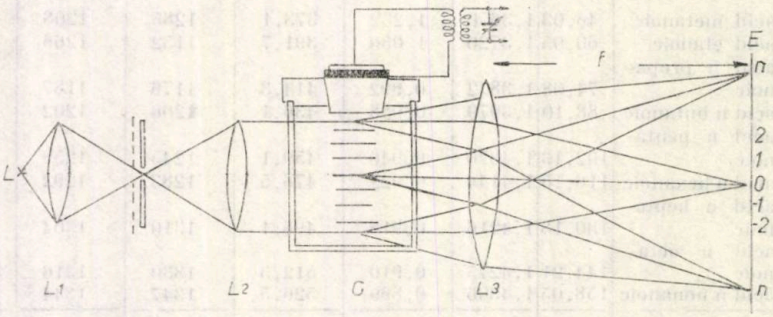


Fig. 1

frecvența undelor ultrasonice „ν"$_{us}$, lungimea de undă a radiației monocromatice λ_L și determinînd distanța dintre două maxime secundare din imaginea de difracție, a radiației monocromatice pe rețeaua realizată de cîmpul ultrasonic, din relația (12):

$$v = \frac{n \cdot \lambda_L \cdot f \cdot \nu_{us}}{d_n} \tag{12}$$

unde d este distanța pentru un anumit ordin n de difracție, se determină valoarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Bergmann*, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wiessenschafts und Technick — 1954
2. *A. Piotrowska*, Ultradzwieki w Chemii — 1968
3. *W. Schaaffs*, Z. Phys., 114, 110, 1939
4. *W. Schaaffs*, Z. phys., 115, 69, 1940
5. *R. Parshad*, Ind. J. of Phys., 19, 47, 1945
6. *M. Rao*, Ind. J. of Phys., 14, 109, 1940
7. *M. Rao*, J. Chem. Phys., 9, 682, 1941
8. *M. Rao*, J. Chem. Phys., 14, 699, 1946
9. *A. Weissler*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1634, 1948
10. *A. Weissler*, J. Am. Chem. Soc., 71, 93, 419, 1272, 1949
11. *P. Debye, F. Sears*, Proc. Nat. Academic, 18, 409, 1932

Le calcul de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques dans les séries des homologues

Cet ouvrage se propose de présenter l'application de la fonction de regression à plusieurs variables dans le calcul de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques pour une série dh'omologues (alcanes, alchools, acides carboxiliques, etc.). On présente aussi une relation empirique pour le calcul de la même valeur. Les valeurs de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques determinées expérimentallement se trouvent dans une bonne concordance avec les valeurs calculées par les relations de régression.

C.Z. :66.094.7 ;66.094.3

ACUMULAREA ACIZILOR LIBERI ȘI LEGAȚI SUB FORMĂ DE ESTERI IN PROCESUL OXIDĂRII CATALITICE A N-ALCANILOR

R. AVRAM, M. TRIFAN, L. PAPAHAGI, C. CRISTESCU, I. DUȚĂ *

În lucrare s-a studiat oxidarea n-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența catalizatorilor de La, Mn, Ce, Fe, Co și Ni. Evoluția procesului de oxidare a fost urmărită prin dozarea acizilor.

Introducere

Unul din procesele de oxidare cu importanță practică îl reprezintă oxidarea parafinelor la acizi grași. Acizii rezultați constituie materii prime pentru fabricarea alcoolilor grași, a diferite substanțe tensioactive, a inhibitorilor de coroziune, a agenților de flotație etc.

În proces, alături de produsul principal, acizii grași, se obțin și alți produși (alcooli, cetone, esteri) a căror pondere influențează calitatea acizilor grași sintetici și consumul de parafină pe tona de acizi grași.

Dintre produșii secundari o pondere mare o au esterii.

În prezenta lucrare s-a căutat să se stabilească compoziția acizilor liberi și legați în esteri care rezultă la oxidarea n-alcanilor.

Partea experimentală

În prima etapă s-a supus oxidării n-dodecan în prezența unor catalizatori pe bază de lantan, ceriu, mangan, fier, cobalt și nichel. Oxidările au avut loc în fază lichidă la temperatura de 130°C, cu un debit de oxigen de 5 l/h.

S-a lucrat la această temperatură deoarece în lucrări efectuate anterior [1] s-a constatat că temperaturi mai mari conduc la o creștere a conversiei, dar în produșii oxidării nu crește cantitatea de acizi monocarboxilici, ci cantitatea de produși secundari.

S-a lucrat la conversii mici (IA =35—40 mg KOH/g) deoarece în aceste condiții degradările oxidative ale acizilor monocarboxilici pot fi neglijate.

Analizînd produșii rezultați în urma oxidării (tabelul 1) în sensul formării de acizi și esteri se constată că cea mai mare cantitate de esteri (raportul IE/IA) se obține în cazul folosirii drept catalizator a

Conf. dr. ing.; Dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie organică

naftenatului de cobalt. Valoarea cea mai mică a raportului IE/IA, deci ponderea mai mare de acizi se obține în cazul manganului.

Tabelul 1

Influența catalizatorului asupra acumulării de acizi și esteri

Catalizator	IA	IS	IE	IE/IA
naftenat de La	40 10	59,35	19,45	0,48
naftenat de Ce	39,13	62,95	23,82	0,61
naftenat de Mn	41,83	59,60	17,17	0,42
naftenat de Fe	40,13	63,00	22,87	0,57
naftenat de Co	39,40	72,96	33,56	0,90
naftenat de Ni	36,66	61,23	24,59	0,67

Conform schemei propuse de Langenbeck și Pritzkow [2] precum, și a celei lui Emanuel [3—5] produșii primari ai oxidării hidroperoxizii se descompun și dau cetone (reacție principală) și alcooli secundari (reacție secundară). Ulterior cetonele se transformă în acizi și aldehide iar alcoolii dau esteri astfel :

$$\text{Hidrocarburi parafinice} \longrightarrow \text{Hidroperoxizi secundari} \xrightarrow[\text{principală}]{\text{reacție}} \text{Cetone} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Cetohidroperoxizi} \begin{matrix} \nearrow \text{Acizi} \\ \searrow \text{Aldehide} \end{matrix} \xrightarrow[\text{secundară}]{\text{reacție}} \text{Alcooli secundari} \longrightarrow \text{Esteri}$$

Conform lucrărilor lui Denisov [6,7] manganul catalizează reacția principală din schema de mai sus, iar cobaltul pe cea secundară după reacțiile :

$$RO_2. + MnSt_2 \rightarrow ROO-MnSt_2 \rightarrow R=O + HOMnSt_2$$

$$RO_2. + CoSt_2 \leftarrow ROO. \; .CoSt_2 \rightarrow RO. + .OCoSt_2$$

$$RO. + .OCoSt_2 \xrightarrow{2RH} ROH + HOCoSt_2$$

Cele arătate mai sus explică de ce în cazul catalizatorilor pe bază de cobalt se obțin mai mulți esteri, decît în cazul manganului.

Pe baza concluziilor de mai sus, pentru a stabili compoziția acizilor liberi și legați în esteri au fost supuși oxidării n-alcani de mare puritate cu 10, 12 și 14 atomi de carbon în moleculă și un amestec de alcani a căror compoziție este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2

Compoziția amestecului de n-alcani

n-alcan	%	n-alcan	%	n-alcan	%
C_{18}	1,15	C_{23}	6,90	C_{28}	9,60
C_{19}	2,05	C_{24}	10,50	C_{29}	9,30
C_{20}	2,30	C_{25}	11,30	C_{30}	7,80
C_{21}	2,70	C_{26}	11,90	C_{31}	6,20
C_{22}	2,90	C_{27}	10,60	C_{32}	4,90

Oxidările s-au realizat în aceleași condiții ca mai sus, utilizînd drept catalizator naftenat de cobalt.

Analizînd produșii rezultați în urma oxidării s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 3. Se constată că odată cu creșterea masei moleculare a alcanului supus oxidării crește cantitatea de esteri (vezi raportul IE/IA) Acest lucru se poate vedea și din graficul din figura 1.

Tabelul 3

Acumularea acizilor și esterilor în prezența naftenatului de cobalt

Hidrocarbura	IA	IS	IE	IE/IA
n-decan	37,2	67,62	30,42	0,83
n-dodecan	39,40	72,96	33,56	0,90
n-tetradecan	36,36	81,66	45,30	1,24
n-C_{18} — C_{32}	37,83	11,23	75,40	1,99

Din masa oxidată s-au separat atît acizii liberi cît și cei legați în esteri. Compoziția acestor amestecuri de acizi a fost determinată cromatografic, rezultatele fiind prezentate în figurile 2 și 3.

În cazul acizilor liberi (fig. 2) se constată că atacul oxigenului asupra catenei n-alcanilor are loc preferențial spre mijlocul acesteia, adică în cazul n-decanului se obțin în cantități mai mari acizii cu 5 și 6 atomi de carbon în moleculă, în cazul n-dodecanului se obțin cu pondere mai mare acizii cu 6,7 și 8 atomi de carbon în moleculă etc, lucru confirmat și în lucrări anterioare [8].

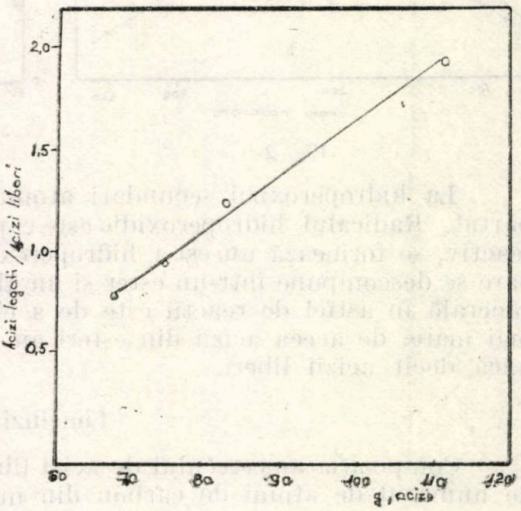
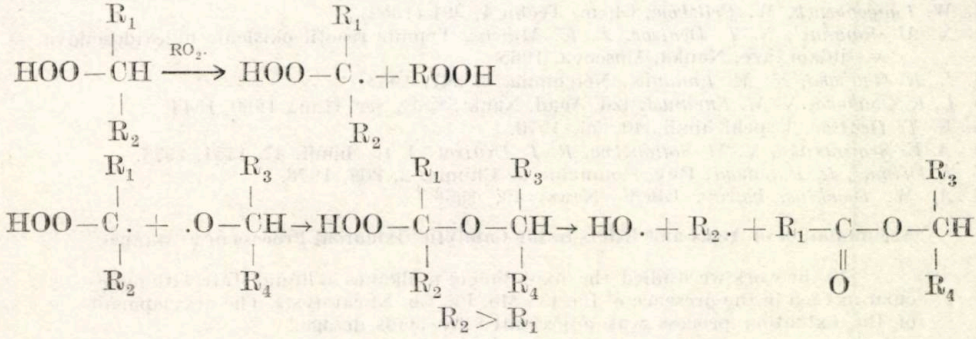


Fig.

Analizînd acizii legați în esteri (fig. 3) se constată că aceștia au cu unul pînă la doi atomi de carbon mai puțin în catenă față de acizii liberi. Acest lucru se poate explica pe baza schemei propuse de Dawkins [9] pentru formarea esterilor



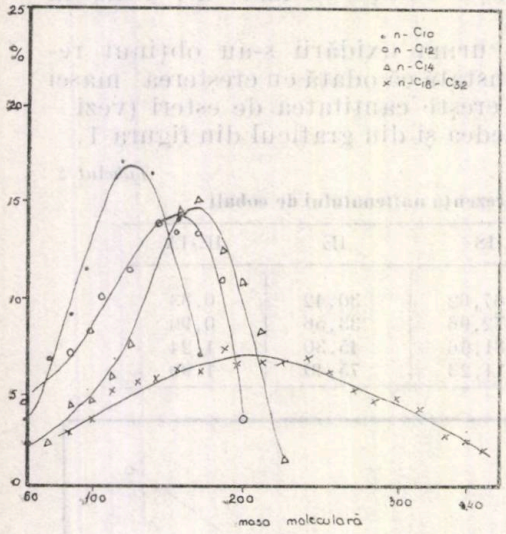


Fig. 2

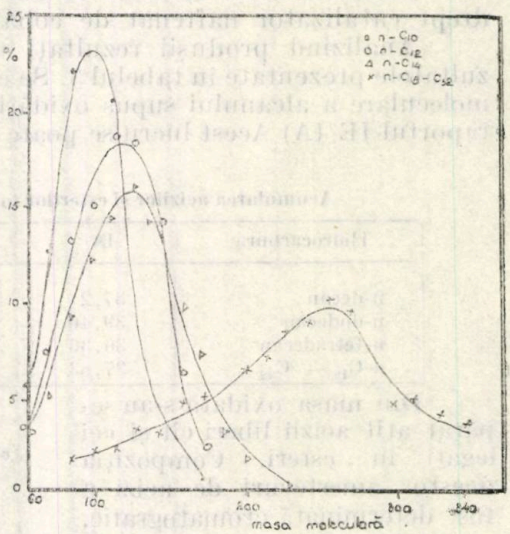


Fig. 3

La hidroperoxizii secundari atomul de hidrogen este puțin îndepărtat. Radicalul hidroperoxidic este captat de un radical alcoxi, foarte reactiv, se formează un ester hidroperoxidic care la temperatura de oxidare se descompune într-un ester și un alt radical alchil primar. Tendința generală în astfel de reacții este de a elimina porțiunea cu volumul cel mai mare, de aceea acizii din esteri au greutatea moleculară medie mai mică decît acizii liberi.

Concluzii

Compoziția amestecului de acizi liberi și legați în esteri este funcție de numărul de atomi de carbon din molecula n-alcanului oxidat.

Acizii legați sub formă de esteri au o repartiție diferită față de cea a acizilor liberi. În esteri sînt blocați acizii cu unul pînă la doi atomi de carbon mai puțin în moleculă decît acizii liberi.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Papahagi, M. Trifan, R. Avram*, Bul. Inst. Pol. Buc., 2, 1979.
2. *W. Langenbenck, W. Pritzkow*, Chem. Techn 4, 391 (1952).
3. *N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus*, Tepnîie reacții okislenie uglevidorodova v jidkoi faze, Nauka, Moscova, 1965.
4. *L. K. Obuhova, N. M. Emanuel*, Nefehimia, 3, 367, 1963.
5. *L. K. Obuhova, N. M. Emanuel*, Izd. Acad. Nauk SSSR, Ser. Him., 1960, 1544.
6. *E. T. Denisov*, Uspehi himii, 40, 56, 1970.
7. *A. E. Semenenko, V. M. Solianikov, E. T. Denisov*, J. fiz. himii, 47, 1151, 1973.
8. *I. Drimuș, L. Papahagi*, Rev. Roumaine de Chimie, 2, 209, 1978.
9. *A. W. Dawkins*, Europ, Chem. News, 49, 1966.

Accumulation of Acids and Esters in the Catalytic Oxidation Process of n-Alkanes

In the work we studied the oxidation of n-alkanes in liquid state with molecular oxygen in the presence of La, Ce, Mn, Fe, Co, Ni catalysts. The development of the oxidation process was appreciated by acids dosage.

C.Z: 678.674

STABILITATEA TERMICĂ A RĂȘINII CATIONICE VIONIT CS-3

AGNETA BATCĂ, D. TURTOI, IRINA IONESCU*

S-a studiat comportarea la încălzire în absența mediului apos a cationitului românesc puternic acid, stiren-DVB cu grupări funcționale sulfonice în formă hidrogenică și în formele sare NaR, KR, CaR_2 și MgR_2 stabilindu-se că pînă la 100°C rășina își păstrează integral capacitatea de schimb; iar la temperaturi de 190—195°C scăderea capacității de schimb este sub 5 % la formele sare și de 11 % la forma hidrogenică, ceea ce se corelează cu gradul de deshidratare a rășinii la aceste temperaturi.

În lucrare sep rezintă rezultatele studiului asupra stabilității termice a cationului puternic acid, stiren — DVB cu grupări funcționale acide sulfonice, Vionit CS-3, de fabricație indigenă, adus în diferit forme ionitice, în scopul utilizării acestuia la temperaturi mai ridicate.

Stabilitatea termică a rășinilor schimbătoare de ioni prezintă interes teoretic și practic datorită faptului că ele se obțin în reacții de sinteză la temperatură și sînt folosite la schimbul ionic în medii calde drept catalizatori în chimia organică, în sisteme neapoase etc.

În acest sens, folosirea rășinilor ionitice în diverse procese industriale, care se desfășoară la cald, se face cu multă prudență, datorită stabilității termice reduse la temperaturi peste 100°C, cît și lipsei datelor privind comportarea lor la încălzire [1].

Folosirea ioniților în medii neapoase necesită o uscare prealabilă și care îndeosebi la anioniți se conduce cu multă atenție pentru a evita degradarea lor chimică. În urma degradării scad proprietățile de schimb ionic, iar produsele degradării pot impurifica sistemele în care se desfășoară procesele chimice. Stabilirea temperaturii optime de uscare a rășinilor ionitice necesită un studiu prealabil al comportării lor termice pentru fiecare caz în parte.

Este cunoscut faptul că stabilitatea termică a rășinilor ionitice depinde și de puritatea materiilor prime folosite la sinteza lor [2]. Ioniții preparați din materii prime pure au stabilitate termică mai ridicată comparativ cu cei obținuți din monomeri de puritate redusă. Aceasta rezultă din valorile diferite ale stabilității termice a rășinilor cu structură chimică identică, obținute din același tip de materii prime și procese de sinteză similare.

Datele de literatură privind stabilitatea termică a unor cationiți (materiale produse de firme străine) cu structură similară celui studiat de

* Conf. dr. ing.: Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie anorganică.

noi sînt deoseori contradictorii ca urmare a unor diferențe sensibile privind rezultatele obținute și care sînt atribuite atît metodologiei de lucru folosite cît și provenienței ioniților studiați. În unele lucrări [5] se arată că — încălzirea cationiților sulfonici conduce la produși de degradare ca sulfiți și compuși sulfonici; alte lucrări [6], pe baza determinărilor ATG și ATD menționează că rășinile cationice sulfonice în formă hidrogenică se desulfurează la temperatură ridicată.

Stabilitatea termică a rășinilor ionitice este larg prezentată în lucrările lui Polianskii [3] și Tulupov [4]. Metodologia de lucru abordată la determinarea stabilității termice este diferită și în deosebi este subordonată scopului în care se folosește rășina ionitică. Astfel, s-a studiat comportarea la încălzire după 12—20 de cicluri de schimb ionic a cationitului KU-2 (rășină de proveniență sovietică) [7], iar prin ATG s-au elaborat metode pentru stabilirea structurii matricei, a grupelor active [8] și s-a elaborat metoda de calcul al căldurii de deshidratare a rășinilor ionitice [8, 9]. O serie de studii publicate [1, 10, 11] semnalează stabilitatea termică mai ridicată a rășinii formei sare comparativ cu cea a formei hidrogenice.

Referitor la influența temperaturii asupra capacității de schimb ionic a cationiților, în literatură se evidențiază o mare diversitate de rezultate. Polianskii [12] arată că—încălzirea în aer sau în fiole închise a cationiților sulfonici duce la pierderi ale capacității de schimb. Hall [5] indică o stabilitate absolută a rășinilor cationice încălzite pînă la 120°C. La temperaturi mai ridicate apar diferențe în comportarea cationiților: forma hidrogenică devine instabilă la 150°C, pe cînd formele sare își păstrează satisfăcător proprietățile ionitice la 180—200°C. Eirich și colaboratorii [13] stabilește că limita de stabilitate a cationiților sulfonici cu matrice fenolică este 130°C, iar a celor cu matrice stirenică 200°C; capacitatea de schimb a cationiților stirenici scade mult în intervalul 160—200°C, în funcție de forma ionitică a acestora. După Sednev [14] cationitul KU-2 este stabil chiar la 225—300°C. Nikitina [15] într-un studiu comparativ, arată că stabilitatea termică a cationiților macroporoși este mai ridcată decît a celor folosiți în mod curent. Studiile efectuate asupra comportării la încălzire a cationitului KU-2 au relevat o serie de date deosebit de importante referitoare la creșterea eficienței tehnice și economice a unor procese ionitice la 110°C [16]. Capacitatea utilă de schimb ionic crește de 1,52 ori la 81°C și de 2,5 ori la 115°C comparativ cu cea înregistrată la 18°C [17]. Importante studii cinetice [18] au fost efectuate pentru evidențierea și corelarea parametrilor pivind durata de folosire, temperatura maximă de lucru și capacitatea de schimb remanentă a cationiților. De asemenea, unii cercetători au studiat stabilitatea cationitului Vionit CS-3 la 100°C în medii apoase acide, alcaline și oxidante [19,20].

Partea experimentală

În lucrarea prezentă, se studiază stabilitatea termică a cationitului puternic acid Vionit CS-3. Aceasta este discutată pe baza rezultatelor furnizate de ATD, ATG și capacitatea statică de schimb, analize efectuate pe probe de cationit în formă hidrogenică și formă sare pretratate termic la temperaturile indicate de curbele ATD. Studiul termic al cationitului puternic acid a fost efectuat în domeniul de temperatură cuprins între 20 și 400°C.

Analiza termodiferențială și termogravimetrică s-a realizat cu derivatograful de tip Paulik — Paulik — Erdey. Masa probelor luate în lucru a variat între 300—400 mg. Ca substanță etalon s-a folosit oxidul de aluminiu calcinat. Viteza de încălzire a probelor a fost de 10°C/minut.

Au fost supuse analizei termice șapte probe de cationit. Drept probă pentru comparație s-a folosit cationitul brut netratat, aflat sub formă sodică, NaR (proba 4). Celelalte probe s-au supus spălării cu apă distilată în scopul îndepărtării fracțiunilor pulverulente și a eventualelor componente cu grad redus de polimerizare. Pentru reactivarea și trecerea în formă hidrogenică, rășina a fost tratată în condiții dinamice cu soluție 5% HCl și apoi spălată cu apă distilată pînă la reacție negativă a ionilor clorură din efluent. Probele 1 și 2 au fost uscate în aer; proba 1 pînă la greutate constantă, iar proba 2 pînă la umiditatea remanentă de cca 32%. Celelalte probe sau fost trecute în forma sare: NaR, KR, CaR_2 și MgR_2 prin tratare în condiții dinamice cu soluții 10 % de NaCl, KCl, $CaCl_2$ și respectiv $MgCl_2$. După saturarea probelor cu cationii menționați mai sus, acestea au fost spălate cu apă distilată pînă la absența ionilor clorură din efluent, apoi uscate în aer la umiditate constantă. În aceste condiți s-au obținut rășinile în formă NaR (proba 3), KR (proba 5), CaR_2 (proba 6) și MgR_2 (proba 7). Umiditatea probelor în formă HR și formă sare variază între 17,8 și 19,6 %.

Capacitatea statică de schimb a fost determinată experimental pe probe de cîte 1 g cationit. Fiecare probă a fost încălzită la greutate constantă la temperaturile de 100, 190, respectiv 400°C și la 150 și 280°C (proba 1). Apoi probele au fost contactate la echilibru cu o soluție titrată 0,1 N de NaCl pentru forma HR și cu soluție de HCl pentru formele NaR, CaR_2 și MgR_2 sub agitare și termostatare la 20—21°C.

Capacitatea de schimb s-a calculat din variația concentrației ionilor din soluția inițială și la echilibru.

Rezultate și discuții

Termogramele probelor studiate sînt prezentate în fig. 1. Pe diagramele probelor 2 (HR) și 7 (MgR_2) se remarcă un minim endoterm în intervalul de temperatură cuprins între 45—95°C atribuit eliminării apei adsorbite și produșilor cu grad mic de polimerizare. Probele de rășină ionitică în formă sodică (proba 3 de rășină tratată și proba 4 de rășină netratată) nu prezintă acest minim în domeniul de temperatură menționat. La probele 1 (HR — neuscată în aer) și 5 (KR) pe termograme apare o inflexiune (un minim șters) iar pe termograma probei 6 (CaR_2) această inflexiune este deplasată în intervalul de temperatură 40—70°C.

Pe toate termogramele se observă un minim endoterm între 145°—195°C și care corespunde în principal eliminării apei de hidratare a grupelor ionogene. La mase sensibil egale de cationit acest endoefect este mai pronunțat, la proba cu umiditate mai mare (proba 4). În cazul probelor 3 și 4, în formă sodică, procentul de umiditate este diferit și care la proba 3 (uscată în aer la greutate constantă) este mai mic (sub 20%) comparativ cu proba 4 (netratată). Aceleași constatări se desprind și pentru probele 1 și 2. Din reducerea în greutate a probelor încălzite pînă

la 250—257°C (Tabelul 1) reiese o pierdere în greutate de 28,6% a probei 4 și numai de 8,2% (obținută prin interpolare) la proba 3. Celelalte probe, 1 și 2 în formă hidrogenică, prezintă diferențe mai mici (5,5%) ale pierderilor în greutate. Date similare sînt menționate în literatură [5] și pentru alte tipuri de cationiți.

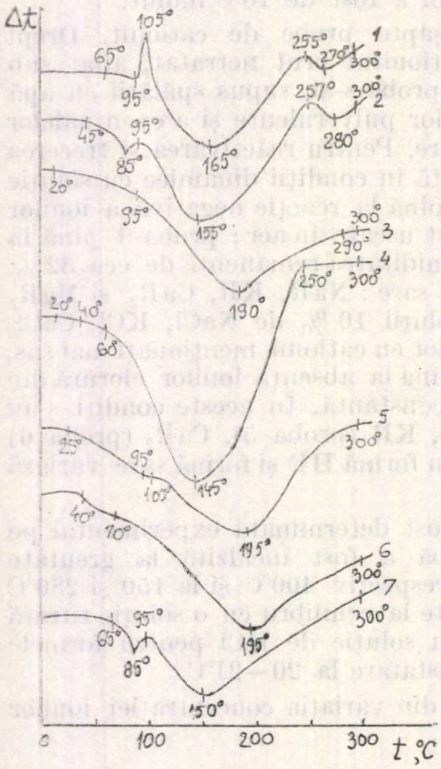


Fig. 1 — Analiza termică a cationitului Vionit CS-3 1.—HR; 2.—HR, parțial uscat; 3. — NaR prelucrat; 4. — NaR brut; 5. — KR; 6. — CaR_2 7. — MgR_2

Prin corelarea datelor ATD cu cele ale analizei termogravimetrice se poate afirma că procesul care determină efectul endoterm se datorează atît eliminării apei de absorbție și de hidratare a grupelor ionogene cît și îndepărtării unor compuși cu grad redus de polimerizare prezenți în masa de cationit.

Datele ATD și ATG au fost corelate cu proprietățile de schimb ale cationitului. Din cercetările efectuate asupra variației capacității de schimb cu temperatura (tabelul 2) rezultă că odată cu eliminarea apei de hidratare are loc și un proces de degradare a rășinii. Aceasta reiese din faptul că toate probele încălzite pînă la 100°C își mențin neschimbată capacitatea de schimb, iar la temperaturi mai mari de 100°C și anume la 190°C (endoefecte la probele 3, 5 și 6) rășina pierde din capacitatea sa de schimb, astfel, simultan cu deshidratarea are loc și o micșorare a numărului de grupe ionogene. Astfel, micșorarea capacității de schimb față de cea inițială

Tabelul 1

Pierderile în greutate ale probelor de cationit

Cationit	HR (proba 1)				HR (proba 2)				NaR (proba 3)		
Temp. °C	95	105	165	255	85	95	155	257	95	190	290
Pierderi greut. %	1,7	4,1	14,8	21,2	3,4	3,8	18,2	27,7	0,6	1,0	14,8

Cationit	NaR (proba 4)			KR (proba 5)			CaR_2 (proba 6)		MgR_2 (proba 7)		
Temp. °C	145	250	320	95	195	300	195	320	85	95	150
Pierderi greut. %	20,7	28,6	30,0	0,7	1,1	15,2	7,8	11,8	1,6	2,2	12,8

este de 11,1% pentru rășina HR (proba 2), 4,17 % pentru NaR (proba 3), 8,51 % pentru CaR_2 și 7,76 % pentru MgR_2.

Din datele obținute la cercetarea probelor rezultă că rășina în formă hidrogenică este mai sensibilă la încălzire; ea prezintă chiar la 150°C o pierdere a capacității de schimb de 1,7%. Stabilitate termică mai ridicată însă manifesta rășina în formă sodică. Cercetările au scos în evidență că ioniții în formă sare au o stabilitate cu atît mai mare cu cît treapta de oxidare a cationului grupei funcționale este mai mică.

Comparînd pierderile de greutate (în %) la 190—195°C a probelor uscate în aer pînă la temperatură constantă (probele 1, 3, 5, 6 și 7) a căror umiditate inițială este sensibil egală (în medie 18,5 %) și recalculînd capacitatea de schimb pentru masa echivalentă unui gram rășină HR și formele sare se obțin valorile aproximative cuprinse în tabelul 3.

Tabelul 2

Variația capacității de schimb statice (mech/g) în funcție de temperatura de încălzire a cationitului

Cationit / Temp. °C	HR (proba 2)	NaR (proba 3)	CaR_2 (proba 6)	MgR_2 (proba 7)
	Capacitatea statică de schimb, mech/g			
20	2,95	2,40	0,94	1,03
100	2,95	2,40	0,94	1,03
150	2,90	—	—	—
190	2,62	2,30	0,86	0,95
280	0,19	—	—	—
400	0,00	0,41	0,08	0,08

Tabelul 3

Capacitatea de schimb statică (mech/g) recalculată pentru 1 g rășină HR la 20°C

Cationit	HR	NaR	CaR_2	MgR_2
Capacitatea de schimb recalculată la 20°C	2,95	2,53	1,95	2,11
Idem la 190°C	2,62	2,42	1,78	1,94
Diferența dintre capacitatea de schimb inițială la 20°C și cea la 190°C (Δ)	0,33	0,11	0,17	0,17
Δ(%)	11,2	4,35	8,20	8,05

Ordinea scăderii termice a capacității de schimb a cationitului: $NaR \simeq KR > CaR_2 \simeq R\ MgR_2 > HR$.

Tabelul 4

Pierderea de apă (% de masă) recalculată pentru cantitatea echivalentă de răşină HR la 190—195°C.

Cationit	HR	NaR	KR	CaR_2	MgR_2
Proba nr.	1	3	5	6	7
Pierderea de apă recalculată pentru 100 g răşină HR (%)	16.8	1,02	1,02	7,96	13
Ordinea crescătoare a pierderii de apă	NaR ≃ KR < CaR_2 < MgR_2 < HR				

Atribuind pierderile în geutate procesului principal, eliminarea apei ionitului şi comparînd cu valorile cuprinse în tabelul 4 se poate conchide că ionitul studiat este cu atît mai stabil la o anumită temperatură cu cît acesta pierde mai greu apa sa de hidratare la acea temperatură. Aceasta la rîndul ei depinde numai în parte de natura ionitului, dar mai cu seamă depinde de forma ionitică. Se poate stabili astfel ordinea descrescătoare a gradului de reţinere a apei; forma hidrogenică care la 195°C pierde practic întreaga apă conţinută, este cea mai puţin stabilă.

Formele sodică şi potasică pierzînd mai greu apa, sînt cele mai stabile din punct de vedere termic.

Concluzii

Datele cercetării conduc la concluzia că răşina cationică Vionit CS-3 îşi menţine neschimbată capacitatea de schimb pînă la temperatura la care începe deshidratarea în jur de 100°C. Peste această temperatură pe măsură ce procesul de deshidratare avansează capacitatea de schimb scade şi această scădere este puternic influenţată de forma cationică a răşinii. Astfel, cationitul în formă sare cu cationi divalenţi (Ca^{2+}, Mg^{+}) în care sînt legate două grupări sulfonice manifestă o sensibilitate crescută la încălzire, pe cînd răşina cu cationi monovalenţi (Na^{+}, K^{+}) prezintă stabilitate maximă. La temperaturi în jur de 200°C, răşina în formă HR (proba 2), NaR (proba 3), CaR_2 şi MgR_2 prezintă valori satisfăcătoare ale capacităţii de schimb. Dintre acestea se remarcă în mod deosebit forma NaR atît în ce priveşte valoarea ridicată a capacităţii de schimb cît şi a stabilităţii termice. Astfel, cationitul în formele ionogene menţionate poate fi folosit în procese de schimb ionic la tempetatură.

Cationitul în formă hidrogenică (HR) şi forma magnezică (MgR_2) prezintă endoefectul cel mai pronunţat la o temperatură cu cca. 30°C mai joasă decît la formele KR, NaR şi CaR_2 şi care sînt considerate a fi cele mai stabile. Este de remarcat faptul că răşina netratată (proba 4) prezintă endoefectul la temperatura cea mai scăzută (145°C) comparativ cu celelalte probe de răşină. Aceasta se poate atribui prezenţei în compoziţia cationitului a unor produşi cu grad redus de polimerizare care la celelalte

probe tratate, aceștia au fost îndepărtați în cursul tratării cu soluții de HCl, soluție de sare și prin spălare. De aici se deduce că o purificare a rășinii determină omogenizarea compoziției sale și totodată o îmbunătățire a stabilității termice.

Se poate afirma astfel că produsul românesc, rășina cationică Vionit CS-3 poate fi folosită în procesele de schimb ionic la temperaturi crescute, limita la care nu se produc degradări termice în absența mediului apos, fiind de cca 100°C. În mediu apos această limită superioară se poate deplasa către temperaturi mai înalte, întrucît una dintre cauzele principale ale degradării este deshidratarea rășinii.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. C. Soldatov, E. R. Pavlovskaia, I. F. Gleim*, Ionnii obmen i ioniti, 64—70, Izd. Nauka, AK. N. SSSR, Leningrad, 1970.
2. *P. E. Tulupov, S. I. Belfer, K. M. Saldadze*, Ionnii obmen i ioniti, 53—48, Izd. Nauka Ak. N. SSSR, Leningrad, 1970.
3. *G. R. Hall, J. I. Klaschka, A. Nellestysl, M. Streaz*, ,,Ion Exch. Process Ind., Pap. Con. 1969 (Publ. 1970), 62—70 Soc. Chem. Ind. London; C. A. T74 nr. 14, 68157 f. 1971.
4. *T. Nabuhary și colab.*, ,,Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap." *24*, nr. 4, 154—156, 1971, RJ. Him. 2 g 25, 1972.
5. *N. G. Polianskii, P. E. Tulupov*, Usp. Him., *40*, nr. 12, 2250—2279, 1971.
6. *P. E. Tulupov, N. G. Polianskii*, Usp. Him., *40*, nr. 9, 1650—1670, 1973.
7. *S. I. Laptev, A. I. Vulih, K. M. Saldadze*, Plast. Massi, nr. 1, 52—54, 1976.
8. *G. Maura, F. Pocheti*, Ann. Chim. (Ital.), *61*, nr. 5, 337—347, 1971; R J Him 3 B 1535 1972.
9. *E. G. Furman, G. A. Trușin*, Tr. in-ta metallurghii i obogasci. A N Kaz. SSR, *48*, 12—16, 1972, R J Him. 15 B 1533, 1972.
10. *E. Schmidl*, VGB Kraftwerktechn., *53*, nr. 11, 748—749, 1973; R J Him. 9 I 353, 1974
11. *P. E. Tulupov, M. A. Jukov, A. B. Paşkov, B. I. Kelman*, Ionoobmen. membrani v electro dialize, 33—38, Izd. Himia, Leningrad, 1970.
12. *N. G. Polianskii*, Priroda, *9*, 102, 1957.
13. *K. N. Eirich, M. V. Eirich, M. V. Vitlkh*, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR., sev. Him., *20*. nr. 5, 32—39, 1970.
14. *M. P. Sednev, G. L. Starobinel*, Gheterogennie Reakții i Reakt. Sposobnost, 20—25, Izd, Viss. Sk., Minsk, 1964.
15. *A. I. Nikitina și colab.*, Tr. Tambov. In-ta him. masstr., vîp. 7, 134—139, 1971; TR J Him. 6 S 942, 1972.
16. *N. P. Subbotina, A. S. Kopilov, L. A. Pavlova*, Dokl. Naucin — tehn. Kont. po itogam naucin-issl. rabot za 1968—1969 g. Mosk. Energ. In-t, 71—80, Moskva, 1970; R J Him. 5 I 395, 1970.
17. *O. I. Martinova, N. P. Subbotina, L. A. Pavlova, A. A. Gromoglasov*, Ionoobmen materiali v nauka i tehn., 192—198, Moskva, 1969.
18. *P. E. Tulupov*, J. Fiz. Him., *52*, nr. 5, 1280—1282, 1975.
19. *G. Tudorache, M. Floarea, Gh. Ioniță*, Bul. Inst. Politehnic Buc., T 37, nr. 2, 23—28, 1975.
20. *G. Tudorache, M. Floarea, Gh. Iobiță*, Bul. Inst. Politehnic Buc., T 38, nr. 2, 33—40, 1976.

La stabilité thérmique de la résine cationitique Vionit CS_3

On a été étudié le comportement à chaud en absence de milieu aqueuse du cationit roumaine, fort acide stiren DVB ayant des groupes fonctionnelle sulphoniques en forme d'hydrogène et formes de sel, NaR, CaR_2 et MgR_2. Les études ont établi que le cationit ne change pas la capacité d'échange jusqu'à 100°C, mais à température de 190—195°C la capacité d'échange baisse et elle est sous 5% pour les formes sel et 11 % à forme hydrogène. Cet aspect est en bonne corrélation avec le degré de deshydratation du cationit à cettes températures.

C.Z.: 669.25 :661.729

KINETIC DETERMINATION OF COBALT BY THE REACTION BETWEEN CELESTINE BLUE AND PEROXIDE. DETERMINATION OF VITAMINE B_{12}

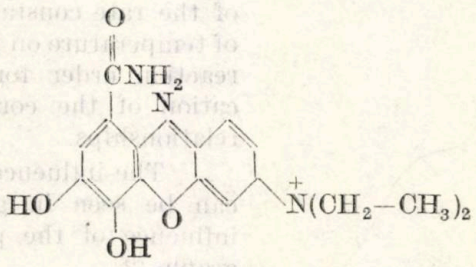
D. COSTACHE, GEORGETA COSTACHE*

Cobalt is measured kinetically by making use of catalytic action on the oxidation reaction of celestine blue with peroxide in alkaline medium. It was studied the influence of a warelength of λ, the influence of the pH, of the peroxide concentration, one gives the value of the rate constants, one draws up calibration graph and applied by dossing vitamine B_{12}. Mineralization of the vitamine samples was made by melting with acid potassium sulphate.

The kinetic method, adopted for analytical measurements, is based on a proportionality between the reaction rate and the concentration of compound to be measured. The compounds which are measured are substances to be measured. The compounds which are measured are substances of a catalytic character.

In the case of cobalt, one could establish that the oxidizing rate with peroxide in alkaline medium of some organic compounds containing two hydroxyl groups in ortho position is influenced by the presence of cobalt traces. Such measurement are known in the speciality literature and may be found in the papers [1—9].

In the present contribution the reactive used is celestine blue, the structural formula of which is :



Its oxidation by peroxide in alkaline medium leads to colorless reaction products.

* Assistant Professor Ph. D., Physical Chemistry Dept; Assistant, Chair of Siderurgy

Experimental Part

Reactives : The reactive solution was obtained by solving celestine in ethylic alchool (0,027%).

The peroxide obtained from hydrogen peroxide had a 1,83% concentration, verified every hour by titration in acid medium with potassium permanganate.

The reaction medium used was a buffer solution, obtained by solving 5 g of Sorensen boric acid in 1000 cm^3 of NaOH 0,24 N.

The cobalt solution was obtained by solving spectrally pure metallic cobalt in diluate sulphuric acid.

Bidistilled water was used for all solutions.

Apparatus : The reaction rate was measured spectrophotometrically, by watching the variation in time of the optical density of the reaction mixture at a Unicam SP 1800 Ultraviolet Spectrophotometer and Pulfeich Zeiss Yena spectrophotometer and a wavelength of $\lambda = 550$ m. The measurements were carried out at 25°C by adopting a thermostatic device to the spectrophotometer.

Working method : We have added in 25 cm^3 flasks the reactive, buffer, peroxide and cobalt solutions, After mixing and bringing to mark, one starts the chronometer, stirs well the content of the flask, which is then transferred into the spectrophotometer's cell, and the optical density is read every minute, with water as blank.

The concentration of the solution in the cell is :

Celestine Blue $1{,}55 \times 10^{-6}$ g/cm^3

Peroxide $4{,}24 \times 10^{-4}$ g/cm^3

Cobalt $1{,}60 \times 10^{-8} - 6{,}40 \times 10^{-8}$/$cm^3$.

To find out the optimum reaction conditions, we have first carried out a preliminary kinetic study, consisting of : the study of the influence of the wavelength, influence of the pH and of the influence of the peroxide's concentration, the finding out of the rate constants, the influence of temperature on these constants the reaction order for a correct application of the corresponding kinetic relationships.

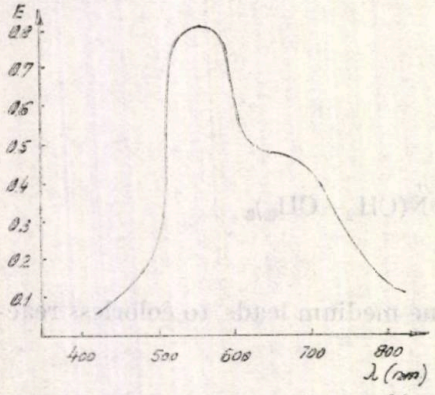


Fig. 1 — Influence of wavelenght of λ

The influence of the wavelength can be seen in graphs 1 and the influence of the pH can be seen in graphs 2.

It results that the reaction rate is the highest at 550 nm and in the alkaline range from 11.0 to 13.5 pH units.

The influence of peroxide is given in graph 3.

This shows that reaction rate depends on the concentration of peroxide having also a relatively stable interval between 3.50 and 5.60 g $H_2O_2 \times 10^{-4}/cm^3$.

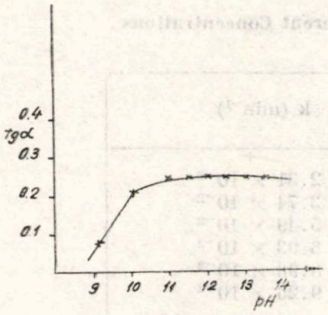


Fig. 2 — Influence of pH on the reaction rate

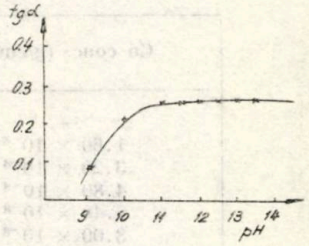


Fig. 3 — Influence of peroxide concentration on the reaction rate

Discussion

Based on the experimental data (graph 3), we have studied the reaction order, which was found to be of the first order and the corresponding k inetic relationship which is :

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \tag{1}$$

We have thus a pseudomonomolecular reaction as against the concentration of the coloured organic reactive.

We relate the concentration of the organic reactive to the optical density by means of the Lamber-Beer relationship, obtaining :

$$\ln \frac{D_0}{D} = kt \tag{2}$$

or

$$\ln D = \ln D_0 - kt \tag{3}$$

where D_0 and D represent the optical sensities at the initial moments, and at a certain moment, t. We consider two successive readings, and eliminate the optical density at the initial moment, obtaining :

$$k = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1} \times 2{,}303 \tag{4}$$

which represents the relationship by means of which we shall calculate the rate constants of uncatalytic and catalytic reactions. Results can be seen on the table 1.

The reaction rate is strongly influenced by temperature thus affecting the value of the rate constants.

Results are given on table 2.

Table 1

Values of the Rate Constants for Different Concentrations of Catalyst

Co conc. (g/cm^3)	k (min^{-1})
—	2.31×10^{-2}
1.60×10^{-8}	3.74×10^{-2}
3.20×10^{-8}	5.49×10^{-2}
4.80×10^{-8}	6.93×10^{-2}
6.40×10^{-8}	8.98×10^{-2}
8.00×10^{-8}	9.26×10^{-2}

Table 2

Variation of Rate Constants under Influence of Temperature

t°C	15	20	25	30	35
$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	1.08	1.72	2.31	3.55	4.92

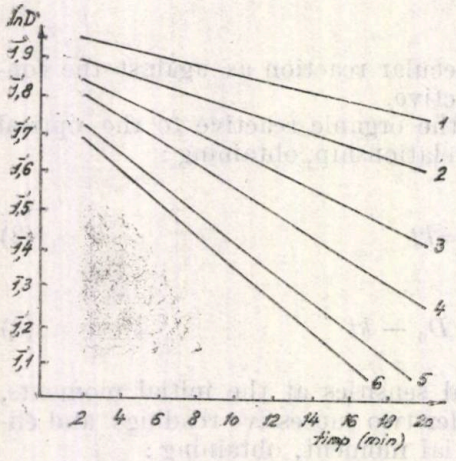


Fig. 4 — Variation of ln D in time

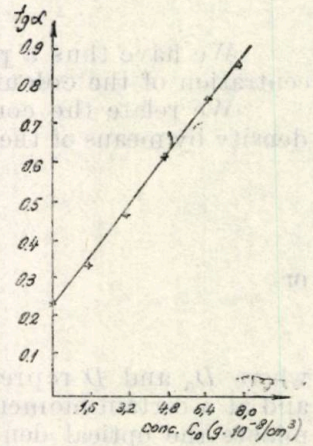


Fig. 5 — Dependence of tg α on cobalt concentration

It henceforth results that the measurements must be carried out at a certain temperature.

We have further passed on to proper measurements, taking every minute the optical density of the reaction mixture. Results are shown on graph 4.

We have choosen the „Tangent method" for the measurement of the cobalt, representing in semilogarithmic coordinates the optical density versus time, as in graph 4 after which, according to relation (3) one obtains straight lines. Measuring the angles of these lines with the abscissa, finding out the value of their tangents and representing these as a function of the cobalt concentration one obtains graph 5, which can be used as a working graph.

In the case of unknown sample, one adopts the same working technique and by means of graph 5 finds out the cobalt concentration. We have further studied the influence of alien ions, and found the following ions affect the reaction rate :

Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, if their ratio to cobalt exceeds the value of 1,000 to 1.

The period for one determination is 20 min.

Vitamine B_{12} are compounds of an exceptional importance in terapeutic. Mainly, they are obtained from fermentation waters resulting in the production of some antibiotics like streptomicina, auromicina, tetraciclina or neomicina.

For the analysis of vitamine B_{12} should be used very precise methods, one of these being kinetic method, [10] which consists in using catalytic activity of different compounds in chemical reaction, determinating the change of reaction rate there is a proportionality relations between reaction rate and the concentration of the catalyst.

In the composition of vitamine B_{12}, there is one Cobalt atom for each molecule. For the analysis of vitamine B_{12} by determination of cobalt concentration it is necessary the mineralisation of samples with potassium acyd sulphate ($KHSO_4$); Further it is measured the catalytic activity of cobalt ion in the reaction between celestine blue and peroxide in alkaline medium and by using the working graph previously established, will be obtained both cobalt and Vitamine B_{12} concentration.

Experimental Part

Vitamine B_{12} was melted with potassium acid sulphate. The sample is dissolved in water, is brought to the mark in the calibrated flask of 1000 cm^3, bidistilled water being used; 10 cm^3 of this solution is put in another calibrated flask of 100 cm^3 and again is brought to the mark with bidistilled water, this is the working solution.

The reaction mixture was prepared in flasks of 25 cm^3 as follows : celestine blue solution, alkaline buffer, peroyxde and one centimeter of working solution ; it is brought to the mark with bidistilled water. This mixture is transferred in Unicam SP 1800 Ultraviolet spectrophotometer cell being noticed the change of this mixture's colour against water ; the measurements were done at $\lambda = 550$ nm and by using working graph it is found out the concentration of cobalt and consequently of Vitamine B_{12}.

The results obtained as they are shown in table 3 can be compared with those used in „Farmacopeea Româna" [11].

It results that the Vitamine B_{12} can be determined by kinetic method using the catalytic effect of cobalt in the reaction between celestine blue and peroxide in alkaline medium.

Table 3

The Results of Vitamine B_{12} Analysis

No.	Quantity of Vitamine B_{12} analysed g	Purity (after Farmacopeea Română) %	Co found on working graph. ($g/cm^3 \times 10^{-8}$)	Total Co taken for analysis g	Vitamine B_{12} found in analysis g	Resulting purity %
1.	0,2772	96,45	4,48	$1,12.10^{-2}$	0,2764	96,72
2.	0,2770	96,31	4,80	$1,20.10^{-2}$	0,2764	96,51
3.	0,1825	96,78	3,20	$0,80.10^{-2}$	0,1842	95,88
4.	0,2014	97,25	3,52	$0,88.10^{-2}$	0,2026	96,67
5.	0,3698	97,63	6,40	$1,60.10^{-2}$	0,3685	97,97
6.	0,3246	97,12	5,92	$1,40.10^{-2}$	0,3224	97,18
7.	0,3843	97,81	6,67	$1,66.10^{-2}$	0,3823	98,32
8.	0,2928	97,67	5,12	$1,28.10^{-2}$	0,2948	97,01

REFERENCES

1. *J. Bognar, O. Jellinek*, Acta Chim. Acad. Hung., 29, 121 (1961).
2. *V. M. Peskova, J. E. Dolmanova, N. M. Chemenova*, Zhur. analit. Khim., 18, 1228 (1963).
3. *D. Costache, Gr. Popa*, Analele Universității București, 17, 55 (1968).
4. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 15, 8, 1181 (1970).
5. *D. Costache, Gr. Popa*, 15, 9, 1349 (1970).
6. *R. P. Jgov, M. D. Jaredic, T. G. Pecev*, Bull. Soc. Chim. Beograd, 45, 365 (1980).
7. *A.A. Alexiev, M. G. Angelova*, Mikrochim. Acta, 11, 187–194 (1980).
8. *D. Costache, G. M. Costache*, Rev. Chim., 32, 3, 277 (1981).
9. *D. Costache, G. M. Costache*, Bull. Inst. Politehnic—București Serie Chimie—Metalurgie, XLIII, 3, 79 (1981).
10. *D. Costache*, Farmacia, XXI, 7, 399 (1973).
11. * * * Farmacopeea Română, Ediția a VIII-a, Ed. medicală, București, (1965).

Determinarea cinetică a cobaltului în reacția dintre Celestine blue și apă oxigenată. Determinarea vitaminei B_{12}

Se măsoară efectul catalitic al cobaltului în reacția cinetică dintre Celestine blue și apă oxigenată în mediu alcalin. Se studiază influența lungimii de undă, a pH-ului, a concentrației H_2O_2, sînt calculate valorile constantelor de viteză k, se prezintă graficul de etalonare și ca aplicație se determină cobaltul din vitamina B_{12}. Mineralizarea vitaminei B_{12} s-a făcut prin topirea acesteia cu sulfat acid de potasiu.

C.Z.: 622.361

STUDII ASUPRA EFICIENȚEI UNOR PROCEDEE DE ÎNNOBILARE A CAOLINURILOR INDIGENE, ÎN VEDEREA OBȚINERII CAOLINULUI DE UZ COSMETIC

TH. BĂDESCU, C. PĂTROESCU, A. GEORGESCU *

S-au luat în studiu sortimentele de caolinuri și argile caolinoase din producția curentă indigenă, aplicîndu-se metoda de preparare mecanică și înnobilare chimică.

Probele au fost caracterizate prin metode chimice și instrumentale de analiză, reușindu-se ca, prin compararea rezultatelor, să se obțină un sortiment de argilă caolinoasă care va intra în producția curentă, avînd caracteristici foarte apropiate de caolinul cosmetic etalon.

I. Introducere

Într-o lucrare anterioară [1] au fost caracterizate o serie de caolinuri din punct de vedere fizico-chimic, în urma unor studii analitice specifice comparative, în vederea delimitării sortimentelor ce urmau a fi supuse unor tratamente de îmbunătățire, pentru a se ajunge la parametrii de calitate necesari caolinului de uz cosmetic, în vederea asimilării lui în producție curentă.

Îmbunătățirea calității mineralelor caolinoase (argiloase) se poate realiza printr-o exploatare selectivă, adică cu extragerea separată a sorturilor superioare de caolinuri sau argile caolinoase din zăcămînt, printr-o sortare înaintată a rocii extrase și prin prepararea ei avansată în cadrul exploatărilor miniere respective. De asemenea, prin înnobilare, adică prin eliminarea impurităților din roca extrasă, cu ajutorul unor operații de preparare mecanică sau chimică [2].

În continuarea lucrărilor de laborator și în fază semiindustrială, selectîndu-se sortimentele de caolinuri și argile caolinoase indigene cu caracteristici apropiate de cele ale caolinului de uz cosmetic etalon, s-au aplicat probelor respective metode de preparare mecanică și înnobilare chimică, urmate de finisare pe cale mecanică, reușindu-se obținerea unui sortiment cu calități foarte apropiate (din unele puncte de vedere, chiar superioare) cu cele ale caolinului etalon. În lucrarea de față sînt prezentate

* Conf. dr. ing., Conf. dr., catedra Chimie și tehnologie anorganică, Chimist, ICPMSN — Cluj-Napoca.

o parte din studiile de înnobilare în fază de laborator și în semiindustrial a caolinurilor luate în lucru.

II. Rezultate experimentale și considerații asupra eficienței tratamentelor de înnobilare aplicate

Industria cosmetică preferă un singur sortiment de caolin, care să corespundă tuturor produselor cosmetice în care acesta intră ca materie primă. Acest sortiment, pe care cercetările noastre de laborator au reușit în final să-l obțină, a trebuit să corespundă următoarelor cerințe generale : să nu se abată de la normele interne și internaționale d.p.d.v. al impurităților care ar ataca mucoasa, să corespundă din punct de vedere microbiologic, să nu curgă la o ampastare în care raportul $l : s = 1$, să nu pietrifice în suspensie apoasă, să nu aibă miros, să aibă un grad de alb cît mai ridicat și să nu modifice culoarea produselor, să se compacteze bine cu alți componenți și să aibă un tușeu plăcut, moale și catifelat [3, 4].

Principala dificultate în prepararea caolinurilor constă în faptul că impuritățile dăunătoare sînt fin diseminate în caolin și au o granulație asemănătoare cu a substanțelor caolinoase, iar densitățile sînt apropiate. Aceasta face greu de separat și de eliminat impuritățile din masa caolinoasă, ceea ce a necesitat încercarea mai multor metode de preparare mecanică și chimică a caolinurilor și argilelor caolinoase care se află în exploatare în prezent, în țara noastră.

S-au făcut cercetări pe următoarele probe prelevate din instalațiile de preparare : caolin de Parva (denisipat din producția curentă), caolin de Aghireș (selecționat din producția curentă), coloidal și calcinat micronizat, caolin de Harghita (coloidal, albit și spălat tip A), anumite sortimente de argilă caolinoasă, precum și un amestec de caolin de Aghireș cu bentonită de Răzoare. Rezultatele obținute au arătat că sortimentul Parva nu poate fi luat în considerație pentru înnobilare, deoarece el prezintă caracteristici inferioare din punct de vedere chimic, avînd un procent foarte ridicat de silice și scăzut de alumină. Necorespunzător se prezintă și caolinul de Aghireș, care la încercările reologice nu a corespuns (curge la un raport $s : l = 1 : 1$) și de asemenea, conține un procent relativ ridicatde acizi humici care favorizează bacteriile, ceea ce constituie un mare dezavantaj în ceea ce privește utilizarea lui cosmetică.

Din analizele chimice și din determinările de plasticitate, precum și cin testările efectuate în industria cosmetică, s-a ajuns în final la concluzia dă sortimentele cu rezultatele cele mai apropiate de cele ale unui caolin de uz cosmetic din import (considerat ca etalon), le prezintă un număr de 3 probe, respectiv, caolinul coloidal de Harghita din producția curentă supus albirii în laborator (proba 1) și un sortiment de argilă caolinoasă de Medgidia preparată mecanic (proba 2), căreia i se poate îmbunătăți gradul de alb prin înnobilare chimică (proba 3).

Sortimentele menționate mai sus au fost supuse înnobilării, în scopul obținerii caolinului de uz cosmetic acceptat de industrie.

În prealabil, prin analiza microbiologică și spectrofotometrică de absorbție a probelor (efectuată cu aparatul tip EEL 240) s-a constatat că toate sortimentele acceptate în principiu de către beneficiarul cercetării

corespund condițiilor de puritate cerute pentru materiile prime de uz cosmetic care vin în contact cu mucoasa, respectiv : As-max 5 mg/kg, Pb-30 mg/kg, Sb-100 mg/kg, Ba, Cu, Cr, Zn — total max. 200 mg/kg.

Încercările de purificare a caolinului de Harghita coloidal au urmărit reducerea conținutului de Fe, implicit ridicarea gradului de alb. În acest scop, s-a aplicat pentru acest caolin o macerare cu acid clorhidric la rece la un raport $l : s = 3 : 1$ timp de 24 ore, urmată de o tratare a probei cu hipoclorit de sodiu, obținîndu-se caolinul de uz cosmetic proba 1.

Sortimentul de argilă caolinoasă cu calități apropiate de caolinul de uz cosmetic, care a fost studiat și în faza semiindustrială, a fost selectat din zăcămînt printr-o claubare manuală preliminară a bulgărilor de rocă albă dintr-o masă argiloasă de culoare roz, după care i s-a aplicat o tehnologie de preparare mecanică, pentru obținerea probei 2 de uz cosmetic. Datorită îmbunătățirii calităților argilei în urma operațiilor de prelucrare mecanică s-a trecut apoi la înnobilarea chimică a probei 2, care a urmărit ridicarea gradului de alb al argilei în urma unui tratament cu hidrosulfit de sodiu în vederea solubilizării fierului limonitic de pe suprafața particulelor de argilă, după macerarea barbotinei cu acid clorhidric la rece [5, 6, 7], obținîndu-se proba 3, cu proprietăți cosmetologice superioare tuturor probelor luate în studiu.

Succesiunea operațiilor de prelucrare mecanică și tratament chimic, precum și a tratamentelor finale pentru argila caolinoasă de Medgidia (inclusiv a condițiilor principale de lucru) a fost următoarea :

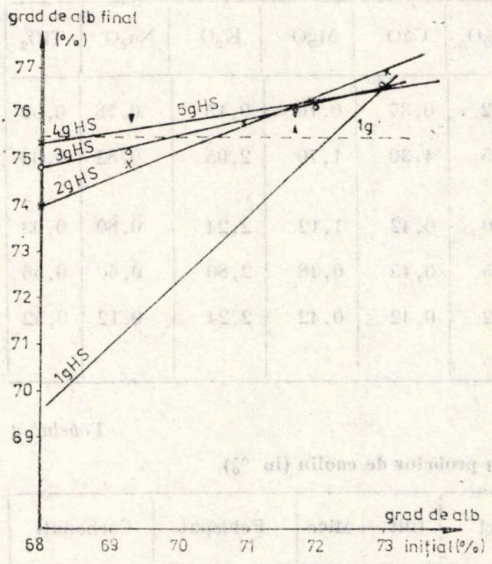


Fig. 1 — Influența cantității de hidrosulfit de sodiu asupra albirii caolinului de uz cosmetic.

a) prelucrarea mecanică: claubare, sfărîmare, delaiere în apă timp de 8 ore la un raport solid-lichid (kg : l) de 1 : 2,5 și denisipare, pentru reținerea impurităților ce depășesc 0,8 mm ;

b) tratament chimic : acidularea barbotinei cu acid clorhidric la rece (pînă la concentrația de cca 1% HCl în barbotină), tratare cu hidrosulfit de sodiu, timp de 4 ore, cu o cantitate de 10—40 kg/t argilă, în funcție de gradul de alb inițial și cel dorit (fig. 1) ;

c) tratamente finale : spălare cu apă prin repulpări repetate (pentru a se ajunge la un pH = =6—7), apoi decantarea și îngroșarea barbotinei (cu adaos de floculant), hidrociclonarea în vederea eliminării particulelor mai mari de 20 de microni, deshidratarea în filtru-presă pînă la o umiditate finală a turtelor de 26—30 %, uscarea lor pe bandă cu radianți de gaz metan pînă la umiditatea finală de 0,8—1 %, sfărîmarea produsului uscat într-o moară cu impact tip Kessler-Humboldt, clasarea lui într-un clasor tip Hosokawa și, în sfîrșit, remăcinarea refuzului de la clasare într-o moară

tubulară cu material de silex, obținîndu-se dimensiunea medie de 7—8 microni a particulelor de produs finit clasat.

Pentru o caracterizare cît mai completă a probelor 1, 2 și 3, în afara analizei de urme, s-au mai efectuat următoarele determinări și analize: chimică, rațională prin metode chimice, retrogendifractometrică (care confirmă analiza rațională), termodiferențială, electronomicroscopică, spectrofotometria în infraroșu (care arată o degradare parțială a rețelei caolinitului la probele argiloase), granulometrică, gradul de alb, analiza bacteriologică și microbiologică, cosmetologică și de comportare în produsele cosmetice.

Întrucît, asupra amănuntelor eficienței metodelor folosite pentru caracterizarea fizico-chimică a caolinurilor ne-am ocupat în lucrarea menționată [1], în continuare se aduc o serie de concluzii comparative asupra probelor 1—3 raportate la caolinul de uz cosmetic etalon, referindu-ne numai la determinările definitorii care au condus la acceptarea finală a probei 3 de către industria cosmetică indigenă. În consecință, caracteristicile chimice, mineralogice, granulometrice, de grad de alb și cele cosmetologice sînt prezentate în tabelele 1, 2, 3, și 4. Figura 2-a, b și c prezintă imaginile obținute la microscopul electronic a probelor convenabile pentru uzul cosmetic comparativ cu caolinul etalon, iar în figurile 3 și 4 se compară spectrele în infraroșu.

Tabelul 1

Compoziția chimică a caolinurilor (în %)

Proba	P.C.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
Caolin etalon	12,31	50,83	34,16	0,72	0,37	0,10	0,15	0,78	0,02
Harghita coloidal	11,04	51,66	26,11	2,25	4,30	1,70	2,05	0,82	0,04
Harghita albit (proba 1)	9,02	56,11	29,26	0,90	0,42	1,12	2,24	0,80	0,03
Argilă (proba 2)	7,04	62,00	24,08	2,85	0,45	0,48	2,80	0,60	0,56
Argilă (proba 3)	6,80	60,82	26,38	1,72	0,42	0,42	2,24	0,12	0,52

Tabelul 2

Analiza mineralogică a probelor de caolin (în %)

Denumirea probei	Caolinit	Cuarț	Illit + Mice	Feldspat	Carbonați
Caolin cosmetic etalon	74,53	15,16	6,68	2,15	—
Caolin Harghita coloidal	34	20	33	—	8
Argilă caolinoasă (proba 3)	59	28	8	4	2

Din compararea caracteristicilor chimice ale caolinurilor (tabel 1) și a rezultatelor analizei mineralogice (tabel 2), se constată un conținut ridicat de caolinit (74,53 %) la caolinul etalon, iar la proba de argilă caolinoasă un conținut de 59 % caolinit. Conținutul de cuarț la acesta din urmă este aproape dublu (cca 28 %) față de caolinul etalon (15,16 %). De asemenea, este mai crescut conținutul în illit, mice și feldspat.

Analiza mineralogică și mai ales cea electronomicroscopică a probelor (fig. 2-a, b și c) precum și analiza granulometrică (tabel 3) explică de ce probele obținute satisfac exigențele industriei cosmetice, respectiv : pe de o parte, se presupune că onctuozitatea argilelor caolinoase este dată de sericitul în care s-a transformat parțial illitul, iar pe de altă parte, în cazul acestor argile, cristalele de caolinit, mică și cuarț sînt mărunțite, totodată, cristalele de cuarț, în majoritate submicronice, fiind rotunjite. În cazul caolinului etalon se observă că pe lîngă caolinit, acesta conține și o cantitate însemnată de halloisit.

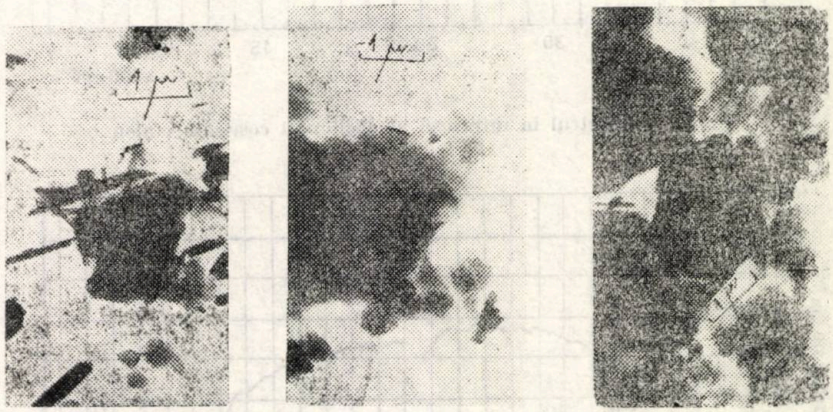


Fig. 2 — Imagini electronoscopice ale caolinului cosmetic etalon (a), caolinul Harghita albit (b) și a argilei caolinoase preparată mecanic și chimic (c).

Analiza spectrofotometrică în infraroșu (SPECORD IR) a probei 3 de argilă coalinoasă (fig. 4) arată asemănarea structurii chimico-moleculare a acesteia cu cea a caolinului etalon (fig. 3). Respectiv, se păstrează structura caolinitică (în limitele relativ moderate ale acestui component), adică maximul de absorbție de la 700 cm^{-1}, maximul de absorbție mai slab de la 920 cm^{-1}, și maximele moderate (față de cele ale caolinei de uz cosmetic etalon) de la 1070 cm^{-1} și 1120 cm^{-1}.

În ceea ce privește analiza granulometrică (tabel 3) efectuată la aparatul CILAS GRANULOMETRE 715 (redată pe grupe mai largi de fracțiuni), se constată că proba de argilă caolinoasă preparată mecanic și chimic prezintă finețe mai avansată decît caolinul etalon, ceea ce îi conferă onctuozitate și un tușeu catifelat plăcut, lipsind particulele abrazive.

Determinările de grad alb (tabel 3) arată, pentru filtrul albastru al leucometrului Zeiss, o apropiere satisfăcătoare a argilelor caolinoase de caolinul etalon.

Din determinările de mai sus se constată că sortimentul de argilă caolinoasă (proba 3) corespunde cel mai bine scopului propus, el avînd o

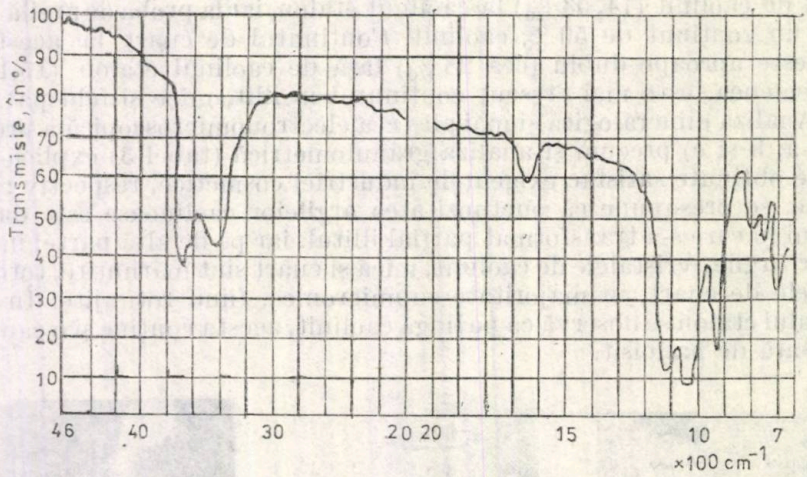


Fig. 3 — Spectrul în infraroşu al caolinului cosmetic etalon

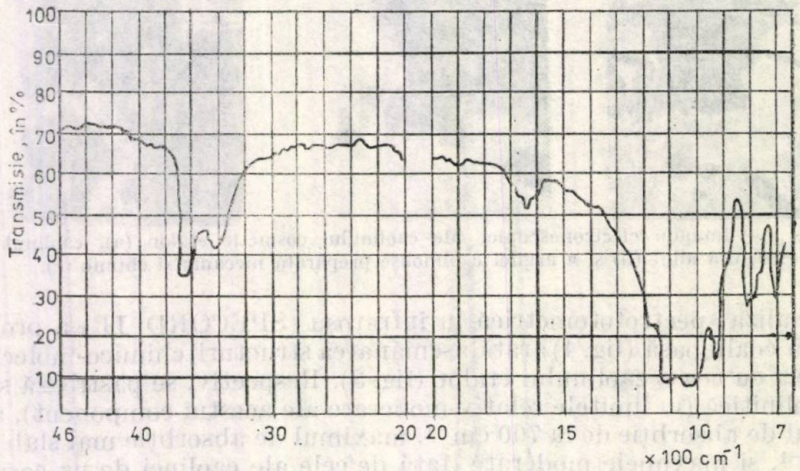


Fig. 4 — Spectrul în infraroşu al argilei caolinoase preparate mecanic şi chimic (proba 3)

finețe avansată, onctuozitate bună şi un grad de alb ridicat, calități care îi conferă proprietăți de acoperire şi de culoare asemănătoare cu cele ale caolinului de uz cosmetic etalon, cu toate că din punct de vedere chimic şi mineralogic diferă de acesta. Proba 1 de caolin coloidal de Harghita albit cu hipoclorit, deşi corespunde din punct de vedere al analizelor fizico-chimice şi al comportării în pudrele cosmetice, la proba cu apă prezintă un miros greu de acoperit, ceea ce în final a condus la excluderea probei din cercetările următoare fazei de laborator. O probă suplimentară din acelaşi

caolin, albit cu clor gazos, de asemenea corespunzătoare la majoritatea calităților cerute, nu a corespuns însă onctuozității necesare.

În sfirșit, unele din proprietățile cosmetologice ale probelor 2 și 3, comparativ cu caolinul etalon, sînt prezentate în tabelul 4, observîndu-se valori apropiate.

Tabelul 3

Granulometria și gradul de alb (filtru albastru) în % pentru probele de caolin

Denumirea probei	Fracțiuni, %				
	+40 μm	20—40 μm	10—20 μm	—10 μm	Grad de alb
Caolin cosmetic etalon	4	2,6	19,0	74,6	78,2
Caolin Harghita albit	10	6,8	21,2	62,0	77,1
Argilă caolinoasă (proba 3)	4	1,35	6,80	87,9	75,5

Tabelul 4

Umectabilitatea și capacitatea de absorbție a caolinului cosmetic-etalon și argilelor caolinoase

Proba (1 g)	Umectabilitatea		Absorbția de ulei	
	Apă distilată	White-spirt		
	Volumul (ml)	Volumul (ml)	ml/g argilă	%
Caolin etalon	1,0	1,1	0,75	63,75
Argilă (proba 2)	1,0	1,0	0,70	59,50
Argilă (proba 3)	1,0	1,0	0,70	59,50

III. Concluzii finale

Din ansamblul cercetărilor efectuate se confirmă că, pentru uzul cosmetic, caracteristicile fizice ale produselor caolinoase au un rol important, iar concluziile analizei mineralogice, în special, indică rolul compoziției chimice. Aceasta din urmă influențează produsul mai ales în măsura în care este influențat comportamentul fizic al probei, ca de exemplu prezența sericitului sau halloisitului alături de caolinit, care influențează onctuozitatea produsului.

Granulometria probelor are un rol determinant asupra onctuozității, o finețe foarte ridicată contribuind în mod hotărîtor la creșterea valorii cosmetice a probei, iar prin tratamentul chimic aplicat argilei caolinoase selecționate, s-a ajuns la gradul de alb corespunzător folosirii cosmetice multiple.

Din caracteristicile microbiologice, fizico-chimice, cosmetologice, precum și în urma testărilor la consumator în ceea ce privește onctuozi-

tatea (tușeul), aderența la piele și comportarea produsului în pudre, rezultă că argila caolinoasă de Medgidia supusă tratamentelor prezentate corespunde scopului propus și urmează a se trece la etapa de industrializare.

BIBLIOGRAFIE

1. *Th. Bădescu, C. Pătroescu, Ec. Rusu*, Buletinul Institutului Politehnic București, Seria Chimie, 1984—1985.
2. *I. Weiser, A. Szabo*. Exploatarea și prepararea argilelor în vederea utilizării lor. Of. de doc. și publ. tehnice, Min. Ind. Metal. Buc., 1967.
3. *M. S. Balsam, E. Sagarin, ș.a.* — Cosmetics, Science and Tehnology vol. I—III, New York, John Wiley Sons, 1972—1974.
4. *R. Cerbelaud*, Formulaire de parfumerie, vol. I—III, Précis de cosmetologie, vol. IV. Ed. Opera, Paris, 1951—1970.
5. *F. Ropceanu*, Bul. INCERC — ISCAS RPR, nr. 1, 1962, pag. 167—180.
6. ICEMIN, Albirea argilelor caolinoase de Dobrogea, laborator 1966—1967.
7. ICEMIN, Cercetări pentru stabilirea posibilităților de obținere prin tratare chimică a caolinului necesar altor industrii decît a hîrtiei — laborator 1968.

Etudes sur l'efficience des procédés d'ennoblissement des kaolins autochtones pour les utiliser dans l'industrie cosmétique

On a étudié les espèces des kaolins et des argiles kaoliniques de la production courante autochtone, en appliquant la méthode de préparation mécanique d'ennoblissement chimique.

Les preuves ont été caracterisées par des méthodes chimiques et instrumentales d'analyse, en aboutissant, par la comparaison des résultats, d'obtenir un assortiment d'argile kaolinitique qui entrera en production courante, ayant les propriétés très rapprochés au kaolin cosmétique étalon.

C.Z.: 66.014.001.4 : 620.18.001.24

PROGRAM DE CALCUL IN LIMBAJ BASIC PENTRU EVALUAREA PARAMETRILOR CINETICI NEIZOTERMI DIN DATE TERMOANALITICE

EUGENIA EFTIMIE, E. SEGAL *

Autorii prezintă un program pentru prelucrarea automată a datelor termoanalitice în scopul evaluării parametrilor cinetici neizotermi cu ajutorul metodei Coats-Redfern.

Una dintre metodele integrale curent aplicate pentru evaluarea parametrilor cinetici în condiții neizoterme [1] este cea elaborată de către Coats și Redfern [2]. Metoda se bazează pe ecuația :

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{aE} - \frac{E}{4.573} \cdot \frac{1}{T} \qquad (1)$$

unde :

α, reprezintă gradul de conversie al reacției

T, temperatura absolută

$F(\alpha)$, integrala de conversie

$a = \frac{dT}{dt}$ viteza de încălzire a probei care în cazul aplicării ecuației (1) se menține constantă ;

R, constanta universală a gazelor,

A, factorul preexponențial și

E, energia de activare a reacției.

Aplicarea ecuației (1) conduce la rezultate corecte pentru $\frac{2RT}{E} \leqslant 1$.

Pentru modelul „ordinului de reacție" integrala de conversie, $F(\alpha)$ ia formele :

$$F(\alpha) = \begin{cases} \dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}, & \text{pentru } n \neq 1 \\ -\ln(1-\alpha), & \text{pentru } n = 1 \end{cases} \qquad (2)$$

unde n reprezintă ordinul de reacție. Ordinul de reacție se alege prin încercări succesive cunoscînd că doar valorile corecte ale acestuia conduc la o reprezentare liniară în coordonatele

$$\left[\log \frac{F(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}\right]$$

* Studentă, facultatea Tehnologie chimică ; Prof. dr. docent, catedra Chimie fizică și tehnologie electrochimică

Aplicarea metodei prezentate conduce, în general, la valori corecte ale parametrilor cinetici : ordin de reacție, factor preexponențial și energie de activare.

Dezavantajul metodei constă în faptul că necesită calcule relativ laborioase pentru valorificarea ecuației (1). Cele arătate sugerează necesitatea elaborării unor programe pentru prelucrarea automată a datelor cu ajutorul calculatoarelor [1] și a minicalculatoarelor programabile [3].

În cele ce urmează prezentăm un program de calcul ce permite selectarea valorii ordinului de reacție care conduce la cea mai corectă reprezentare liniară $\left[\log \frac{F(\alpha)}{T^2}, -\frac{1}{T}\right]$ precum și evaluarea ordonatei în origine, b, și a pantei m, a acestei reprezentări.

Date de intrare

N — numărul de puncte experimentale ;
W_i — scăderea de masă a probei la temperatura T ;
T — temperatura absolută ;
U — viteza de încălzire ;
W_g — scăderea maximă de masă a probei
În varianta elaborată a programului valoarea maximă a lui N este egală cu 10.

În vectorul $Y(i)$ se calculează valorile funcției $\log \frac{F(\alpha_i)}{T_i^2}$ unde $\alpha_i = \frac{W_i}{W_g}$ indexate pentru un anumit ordin de reacție, în fiecare punct experimental, iar în vectorul $X(i)$ se introduc valorile T_i^{-1}. Indicele de corelație este reprezentat prin V. În A, B, C, D, E se calculează mărimile necesare pentru metoda celor mai mici pătrate. În Q și P se calculează ordonata în origine și respectiv panta dreptei. În K și M se calculează abaterile standard pentru $X(i)$ și $Y(i)$, iar în V se calculează indicele de corelație al dreptei. Valorile energiei de activare și actorului preexponențial se calculează cu ajutorul formulelor :

$$E = -4 \cdot 573\, m \tag{3}$$

$$A = 10^b \cdot U \cdot \frac{E}{60 \cdot R} \tag{4}$$

Dacă pentru nici o valoare a ordinului de reacție în intervalul $0 \leqslant n \leqslant 2$ nu se obține o valoare a coeficientului de corelație astfel încît condiția :

$$|V| \in (0{,}99 - 1) \tag{5}$$

să fie îndeplinită, este necesară reanalizarea datelor de intrare sau modificarea valorii inițiale, finale și a pasului, pentru ordinul de reacție.

Dacă valoarea indicelui de corelație al reprezentării liniare satisface condiția (5) se trece la calculul valorilor E și A.

Programul prezentat a fost verificat cu ajutorul unui minicalculator programabil SHARP PC—1251 pentru determinarea parametrilor cinetici neizotermi ai descompunerii unor combinații complexe polinucleare [4].

SCHEMA LOGICĂ A PROGRAMULUI

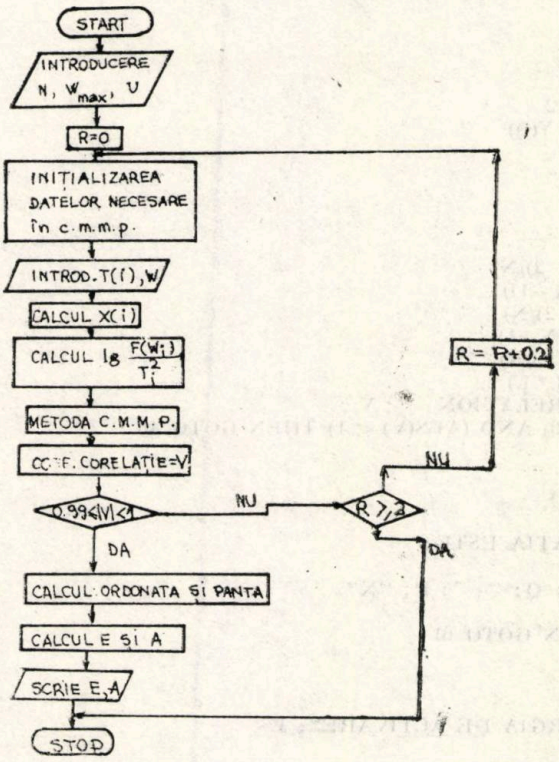
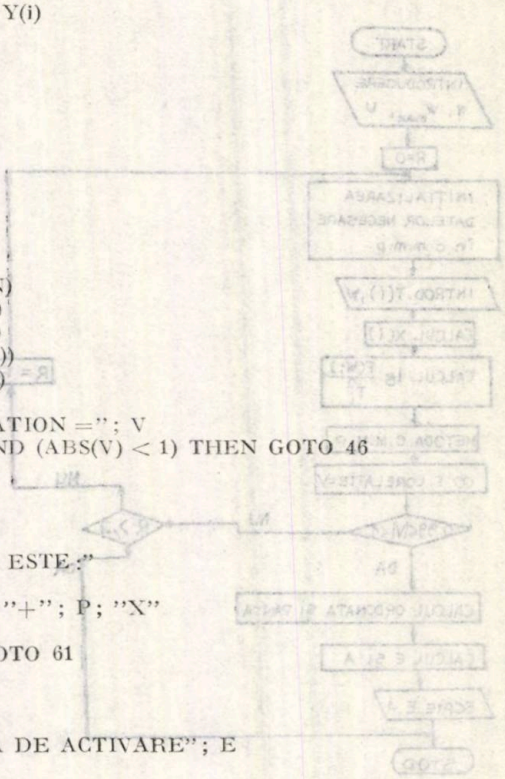


Fig. 1

INSTRUCȚIUNI EXECUTABILE

```
 1. PRINT ,,ORDIN REACȚIE" BEEP 1
 2. INPUT ,,W. MAXIM"; Z
 3. INPUT ,,NR. OBS"; N
 4. INPUT ,,VITEZA ÎNCĂLZIRE"; U
 5. DIM Y(N), X(N), T(N)
 6. WAIT 48
 7. PAUSE ,,ENTER"; N; ,,PAIRS": BEEP 1
 8. R = 0
 9. A = 0, B = 0, C = 0, D = 0, E = 0
10. FOR I = 1 TO N
11. PRINT ,,PAIR"; I; ,,ORDIN ="; R; BEEP 1
12. INPUT ,,T"; T(i)
13. INPUT ,,W"; W
14. X(i) = (T(i) + 273) ↑ −1
15. IF (R = 0) THEN GOTO 20
16. IF (R = 1) THEN GOTO 22
17. H = (1−(−(W−Z)/Z) ↑ (1−R))/((1−R) * (T(i)+273) ↑ 2)
```

```
18. Y(i) = LOG (H)
19. GOTO 25
20. Y(i) = LOG ((W/Z)/((T(i)+273) ↑ 2)
21. GOTO 25
22. B = − LN (−(W−Z)/Z)
23. C = (T (i) + 273) ↑ 2
24. Y(i) = LOG (B/C)
25. PRINT ,,LOG="; Y(i)
26. WAIT
27. A = A + X (i)
28. B=B+X(i) ↑ 2
29. C=C+Y(i)
30. D = D+Y(i) ↑ 2
31. E= E+(X(i) * Y(i))
32. WAIT 128
33. NEXT I
34. WAIT
35. F = A/N
36. G = C/N
37. J = B − ((A ↑ 2)/N)
38. K = SQR(J/(N−1))
39. L = D − ((C ↑ 2)/N)
40. M = SQR (L/(N−1))
41. O = E − ((A * C)/N)
42. V = O/SQR (J * L)
43. PRINT ,,CORRELATION ="; V
44. IF(ABS(V)>.99) AND (ABS(V) < 1) THEN GOTO 46
45. GOTO 53
46. P = O/J
47. Q = G−(P * F)
48. WAIT 128
49. PRINT ,,ECUAȚIA ESTE:"
50. WAIT
5.. PRINT "Y="; Q; "+"; P; "X"
52. GOTO 56
53. IF(R=2) THEN GOTO 61
54. R=R+0.2
55. GOTO 9
56. E=4.575 * P
57. PRINT ,,ENERGIA DE ACTIVARE"; E
58. WAIT
59. A=(10 ↑ Q) * U * E/120
60. PRINT ,,FACTOR PREEXP="; A
61. WAIT
62. PRINT-=PRINT
63. WAIT
64. END
```



BIBLIOGRAFIE

1. *E. Segal, D. Fătu,* Introducere în cinetica neizotermă, Editura Academiei, București, 1983.
2. *A. W. Coats, J. P. Redfern,* Nature, *201,* 68 (1964).
3. *T. Coseac, E. Segal,* Buletinul Institutului Politehnic București, seria Chimie-Metalurgie, *49,* 85 (1987).
4. *E. Eftimie, L. Patron, S. Ploștinaru, A. Conțescu, E. Segal,* Thermochim. Acta. *111,* 353 (1987).

Basic Program to Estimate the Non-Isothermal Kinetic Parameters from Thermoanalytical Data

The authors present a program to estimate the nonisothermal kinetic parameters by automatic processing of the thermoanalytical data using Coats-Redfern method.

C.Z.: 669.891; 622.799; 631.85

VALORIFICAREA AZOTATULUI DE CALCIU REZULTAT DE LA PRELUCRAREA MINEREURILOR FOSFATICE SUB FORMĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE

SZ. LANYI, CRISTINA COSTACHE, ANNE MARIE BEȘLIU, RODICA STĂNESCU, IRINA CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU *

În lucrare se prezintă rezultatele studiului experimental de laborator de utilizare a azotului de calciu sub formă de îngrășăminte lichide, subprodus din industria îngrășămintelor complexe.

În prima parte a lucrării este expusă concepția optimizării elaborării compozițiilor îngrășămintelor lichide obținute din sistemul cuaternar $Ca(NO_3)_2$—NH_4NO_3—$CO(NH_2)_2$—H_2O.

Bazat pe date experimentale, s-a elaborat tehnologia de valorificare a îngrășămintelor lichide din azotat de calciu industrial, soluții de uree și amoniac gazos.

Lucrarea se încheie cu prezentarea problemelor practice despre valorificarea și utilizarea îngrășămintelor lichide pe bază de azotat de calciu.

Din tehnologia de fabricare a îngrășămintelor NPK după procedeul Norsk—Hydro, aplicat pe scară largă la noi în țară, rezultă o cantitate însemnată de azotat de calciu ca produs secundar. Forma sub care rezultă, tetrahidratat, îl face impropriu utilizării directe, chiar și ca îngrășământ, deși azotatul de calciu ca atare, are calități agrochimice remarcabile. Valorificarea lui prin tehnologia actuală se realizează prin conversia în azotat de amoniu, procedeu ce în faza de exploatare prezintă marcante inconveniente.

Autorii prezentei lucrări și-au propus valorificarea acestui subprodus prin obținerea unor îngrășăminte lichide pe baza de azotat de calciu.

În prima parte a cercetărilor efectuate s-au stabilit bazele teoretice ale tehnologiei de valorificare propuse.

Prin prelucrarea datelor experimentale obținute în această etapă, a rezultat posibilitatea (teoretică) obținerii a trei tipuri principale de îngrășăminte lichide, clasificate după proprietățile lor fizice și compoziția în substanță activă. Astfel : *tipul 1* cu o compoziție în azot cuprinsă între 30—40%, avînd o presiune mare de vapori, utilizabilă numai la temperaturi scăzute, în anotimpul rece. *Tipul 2*, cu concentrația în azot, între 18—22%, cu o presiune de vapori redusă (presiunea de vapori a amoniacului fiind chiar zero), utilizabil numai în anotimpul cald, avînd temperatura de cristalizare de pînă la 10°C. *Tipul 3* cu caracteristici

* Șef lucrări dr. ing.; Asist. ing.; Ing. ; Asist. ing.; Asist. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Prof. dr. ing., catedra Chimie anorganică

intermediare, cu concentrația de 20—30% azot, utilizabil la temperaturi medii.

Pentru elaborarea rețetelor optime s-au folosit trei criterii de apreciere a îngrășămintelor lichide.

I. **Criteriul solubilității** asigură condiția de bază a existenței îngrășămîntului lichid ca fază lichidă omogenă, drept criteriu de solubilitate impunîndu-se punctul minim de cristalizare, el semnificînd temperatura la care sistemul lichid monofazic se transformă într-o suspensie bifazică. În principiu, îngrășămîntul se va considera de calitate cu atît mai bună, cu cît temperatura lui de cristalizare va fi mai coborîtă.

II. **Criteriul de concentrație** este o condiție legată de cheltuielile de depozitare—transport și încorporare în sol. Drept criteriu se impune concentrația minimă de substanță activă, îngrășămîntul considerîndu-se cu atît mai bun cu cît această concentrație este mai ridicată.

III. **Criteriul economic** în cazul de față, se va traduce prin concentrația azotatului de calciu din îngrășămînt, aceasta conținînd substanța activă la costul cel mai redus dintre toți componenții.

O primă corelație dintre parametrii criteriali, între temperatura de cristlizare și compoziție se obține prin stabilirea suprafețelor de solubilitate în sistemul multicomponent:

$$Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_2O.$$

Această corelație, redusă la nivelul sistemelor cuaternare sau ternare (ex. $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$) a fost stabilită prin studiul experimental al solubilităților reciproce.

A doua corelație (între concentrația în azot și compoziție) se obține matematic prin prelucrarea datelor inițiale, respectiv a conținutului de azot a componenților.

Cea de a treia corelație (între concentrația de calciu și compoziție, se obține analog cu cea de a doua, pe baza conținutului de calciu a componenților inițiali.

În sistemul cuaternar $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ prima corelație va fi reprezentată printr-o familie de suprafețe spațiale reprezentînd suprafața de solubilitate izotermă, a doua și a treia corelație exprimîndu-se sub formă de plane de izoconcentrație a azotului, respectiv a calciului, plane secante ale tetraedrului reprezentativ $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ (fig. 1).

Intersecția celor trei corelații pentru obținerea condițiilor optime se va putea efectua fie analitic, fie grafic. Pentru prelucrarea analitică se vor exprima cele trei corelații sub formă de relații matematice. Exprimarea analitică a corelației a doua și a treia este relativ simplă, în ultimă instanță ecuații de forma:

$$C_N = \frac{X}{100.X_N} + \frac{Y}{100.Y_N} + \frac{Z}{100.Z_N} \quad (1)$$

$$C_{Ca} = \frac{X}{100.X_{Ca}} \quad (2)$$

unde: X_N, Y_N, Z_N sînt concentrațiile în azot ale componenților, respectiv ale: $Ca(NO_3)_2$; NH_4NO_3; $CO(NH_2)_2$.

X_{Ca} — concentrația în calciu a componentului : $Ca(NO_3)_2$

C_N, C_{Ca} — concentrația de azot, respectiv calciu a îngrășămîntului

X, Y, Z variabilele ce reprezintă variația concentrației componenților (respectiv : $Ca(NO_3)_2NH_4NO_3$, $CO(NH_2)_2$ în sistemul cuaternar.

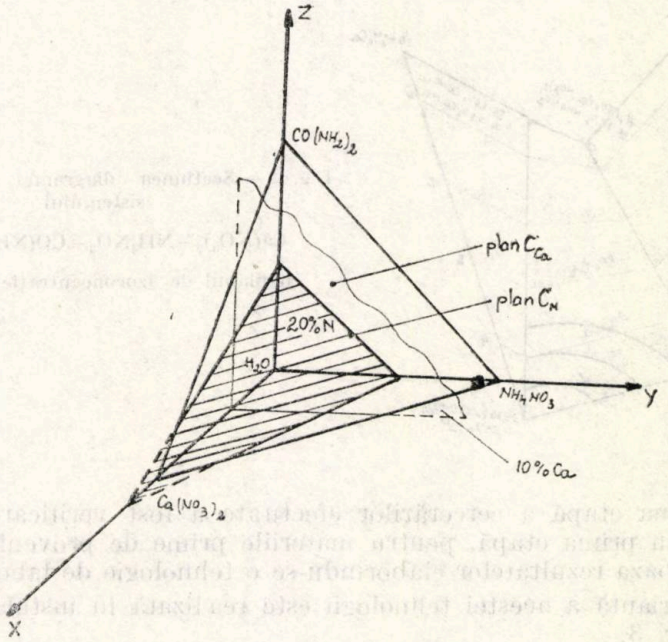


Fig. 1 — Diagrama spațială a planelor de izoconcentrație de azot (C_N), respectiv de calciu (C_{Ca}).

Exprimarea analitică a primei corelații, ce reprezintă suprafața de solubilitate, este mult mai dificilă, ultima formă la care s-a ajuns fiind o ecuație de regresie de gradul II, de forma :

$$a_{11}x^2 + a_{22}x^2 + a_{33}Z^2 + a_{12}XY + a_{13}XZ + a_{23}YZ + a_{10}X + \\ + a_{20}Y + a_{30}Z\, a\, a_{00} = 0 \qquad (3)$$

ecuație ce nu a dat satisfacție din punct de vedere al preciziei, metoda matematică de optimizare fiind limitată din această cauză.

Rezultatele practice s-au obținut prin intersecția grafică a celor trei corelații. Pentru exemplificare se prezintă secțiunea (fig. 2) diagramei cuaternare a sistemului : $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ cu planul de izoconcentrație de 20% azot. Din această diagramă vor rezulta toate compozițiile posibile dintre cei patru componenți cu conținutul de azot de 20%, observîndu-se că procentul de valorificare a calciului va scădea cu cît temperatura de cristalizare a soluției este mai scăzută.

În mod analog se vor determina corelațiile arătate și pentru alte concentrații în azot.

Concluzia acestei prime părți a lucrării a fost, că este posibilă obținerea unor îngrășăminte lichide pe bază de azotat de calciu, uree, azotat de amoniu, amoniac, apă.

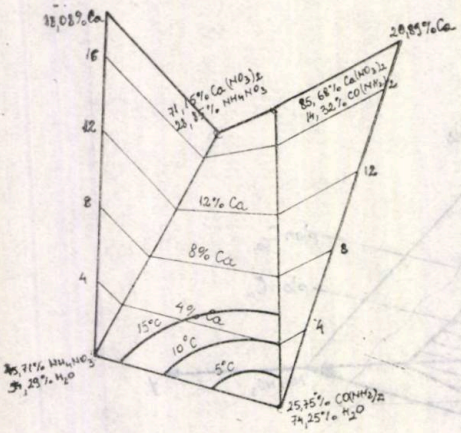


Fig. 2 — Secțiunea diagramei cuaternare a sistemului

$Ca(NO_3)_2—NH_4NO_3—CO(NH_2)_2—H_2O$

cu planul de izoconcentrație de 20% N

A doua etapă a cercetărilor efectuate a fost verificarea rețetelor elaborate în prima etapă, pentru materiile prime de proveniență industrială, pe baza rezultatelor elaborîndu-se o tehnologie de laborator.

O variantă a acestei tehnologii este realizată în instalația prezentată în fig. 3.

Materiile prime sînt introduse în rezervoarele 1 și 2, în care se aduc în stare lichidă fie prin solubilizare (uree) fie prin topire (turtă de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$). Rezervoarele sînt prevăzute cu agitare și cu cîte un circuit de reglare a temperaturii, conținînd o cantitate de materii prime suficiente pentru alimentarea instalației micropilot timp de 5 ore. Materiile prime supraîncălzite cu cca 10° peste temperatura de cristalizare, sînt alimentate continuu sau discontinuu prin cădere liberă în vasul de amestecare 7, debitele lor fiind măsurate cu ajutorul unor vase gradate (3 și 3_1). Amestecul de bază al îngrășămîntului lichid este preluat din vasul 7 de o pompă dozatoare P_1) și este împins în primul amonizator 6. Aici prin introducerea debitului adecvat de amoniac gazos, măsurat prin debimetrul 8 are loc creșterea conținutului de azot, paralel cu scăderea densității, măsurată în vasul 5 corespunzător construit în acest scop. Traducerea densității măsurate în concentrație de amoniac liber se realizează în funcție de temperatură, pentru un amestec inițial dat pe baza unor diagrame stabilite experimental (drept exemplu este prezentată o astfel de diagramă în fig. 4). În mod practic nu se poate realiza o reglare suficient de fină a amonizării într-o singură treaptă, motiv pentru care se realizează în a doua treaptă amonizarea fină, pînă la concentrația dorită a amoniacului, deci pînă la valoarea dorită a concentrației de azot a îngrășămîntului.

Un control suplimentar al amonizării se realizează prin reglarea temperaturii în amonizatoare cu ajutorul unor termostate.

Concluziile privind studiul la etapa de laborator sînt că funcționarea unei instalații continue de obținere a îngrășămintelor lichide pe bază de azotat de calciu nu pune probleme tehnice deosebite, controlul de fabri-

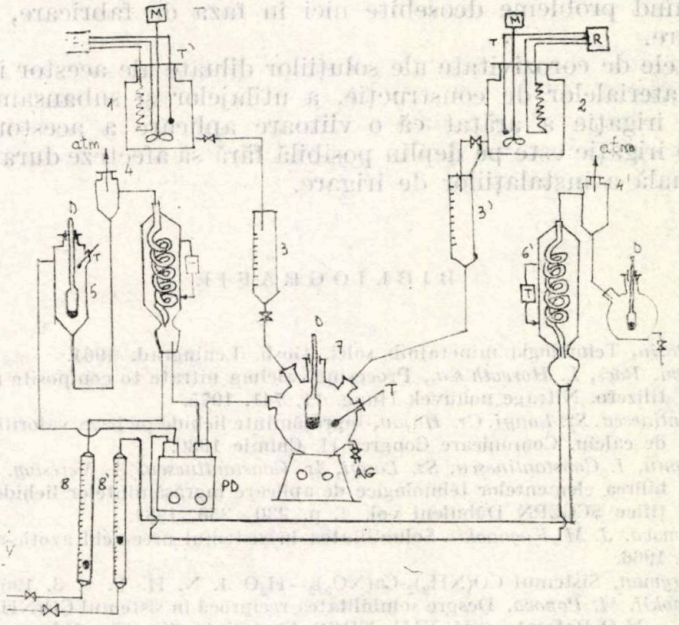


Fig. 3 — Instalația pentru fabricarea îngrășămintelor lichide pe bază de azotat de calciu

1 — rezervor pentru turta de azot de calciu; 2 — rezervor pentru uree; 3,3′ — vase gradate pentru măsurarea densității; 6,6′ — amonizatoare; 7 — vas de amestecare; 8,8′ — rotametre. M — motor; R — releu; T — termometru; D — densimetru; PD — pompă dozatoare cu două paturi P și P_2; AG — agitatormagnetic.

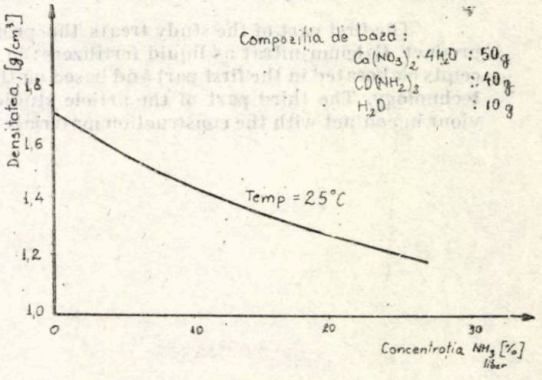


Fig. 4 — Diagrama de dependență a desității îngrășămîntului lichid de concentrația amoniacului liber

cație este relativ ușor de realizat, din materiile prime industriale (turta separată de pe filtrele de azotat de calciu) obținîndu-se un îngrășămînt lichid care prezintă o suspensivitate oarecare, stabilă în timp pînă la 20 zile.

A 3-a etapă propusă spre studiu a fost elucidarea comportării noului tip de îngrășământ lichid în contact cu materialele de construcție uzuale ale fabricilor de îngrășăminte.

Concluzia studiului este că aceste soluții prezintă o corozivitate asemănătoare cu aceea a soluțiilor de azotat de amoniu, manipularea lor nepunînd probleme deosebite nici în faza de fabricare, nici în faza de aplicare.

Testele de corozivitate ale soluțiilor diluate ale acestor îngrășăminte asupra materialelor de construcție, a utilajelor și subansamblelor sistemului de irigație a arătat că o viitoare aplicare a acestora împreună cu apa de irigație este pe deplin posibilă fără să afecteze durata de exploatare normală a instalațiilor de irigare.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. E. Pozin*, Tehnologia mineralnih solei. Gosh. Leningrad, 1961.
2. *A. Baranvi, Bacs, L. Horvath ș.a.*, Procesing calcium nitrate to composite urea adduct-fertilizero. Nitrage uonuvek Hung. 11, 741, 1975.
3. *I. Constantinescu, Sz. Lanyi, Cr. Hajdu*, Îngrășăminte lichide pe baza valorificării azotatului de calciu. Comunicare Congres II. Chimie 1980.
4. *A. Dorneanu, I. Constantinescu, Sz. Lanyi, Ir. Constantinescu, A. Verestoy, Cr. Hajdu*, Stabilirea elementelor tehnologice de aplicare îngrășămintelor lichide. Lucrări științifice SCCCPN Dăbuleni vol. 4, p. 230—256, 1981.
5. *V. Harlamova, J. M. Kaganokii*, Solubilitatea în sistemul uree-acid azotic-apă, J.P.H. 539 1966.
6. *A. G. Bergman*, Sistemul $CO(NH_2)_2$-$Ca(NO_3)_2$—H_2O J. N. H. T. v. 3, 1967.
7. *M. Kaganokii, M. Popova*, Despre solubilitatea reciprocă în sistemul $CO(NH_2)_2$—$Ca(NO_3)_2$—H_2O Referate conf. VIII. URSS. Conferințe științifice Odessa 1972.

The Valuation of the Second Product, Calcium Nitrate as Liquid Fertilizers

In this article there are presented the experiment results on the valuation of a second product from the complex fertilizers technology based on the nitrique attack of the phosphatic rocks, as liquid fertilizers.

The first part of the study treats the problem of the valuation of the second product, Calcium nitrat as liquid fertilizers; in the second part, it verifies the receipts elaborated in the first part and based on the results, it elaborates a micropilot technology. The third part of the article studies the new liquid fertilizers behaviour in contact with the construction materials which used in the fertilizers plants.

C.Z. :622.765.06

NOI REACTIVI DE DOZARE A ANIONULUI PERRENAT

CECILIA CONSTANTINESCU, GH. C. CONSTANTINESCU *

Reacția bazelor organice orto respectiv para-verde anisidină cu anionul ReO_4^- — este sensibilă. Combinațiile formate orto și para perrenat de verde anisidină se extrag bine în benzen, iar extractele benzenice au proprietăți spectrofotometrice bune, sînt stabile, respectă legea Lambert — Beer în intervalul 0,36—5,48 $\gamma Re/cm^3$ și sînt stabile 48 ore.

Reacția este sensibilă precisă și reproductibilă, fapt pentru care poate fi folosită la determinarea spect ofotometrică a reniului.

În ultima vreme se constată o tendință mereu crescîndă în extinderea metodelor moderne fizico-chimice în practica curentă de laborator. Totodată recuperarea elementelor disperse din diferite surse sărace poate fi realizată prin metode de separare bazate pe reacții specifice metalului respectiv. Acest lucru s-a realizat prin cercetarea unor reacții care au loc între ionii simpli sau complecși ai metalului și reactivul convenabil ales.

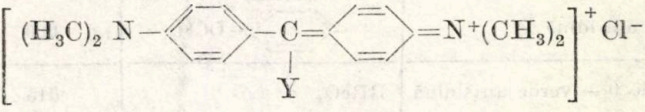
Ne-am îndreptat atenția asupra reniului [1—4] oprindu-se la reacțiile lui cu baze organice, care s-au dovedit a fi sensibile la determinarea lui. Cercetările efectuate de noi au condus la punerea la punct a unor noi metode de dozare spectrofotometrice a reniului cu bazele organice : orto verde anisidină și para verde anisidină.

Această lucrare constă în :

1. Sinteza reactivilor : orto și para verde anisidină.
2. Studierea condițiilor de reacție și a proprietăților compușilor obținuți între anionul perrenat ReO_4^- și cationul reactivilor organici.

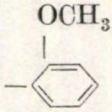
1. Sinteza reactivilor

Reactivii fac parte din clasa trifenilmetanului și au fost sintetizați de noi după metoda H. Sanielevici și L. Floru [5]. Ei au fost purificați prin tratare cu alcool după care s-a determinat gradul de puritate (titrare cu $Na_2S_2O_3$). Orto verde anisidină și para verde anisidină corespund formulei generale :

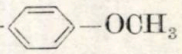


* Șef lucrări dr. chim., catedra Chimie analitică; Conf. dr. ing., catedra Chimie anorganică

În care Y este



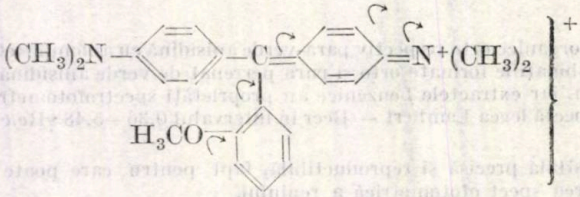
o — verde anisidină



p — verde anisidină

Acești reactivi sînt derivați de la colorantul verde malachit în care s-a introdus în ciclul benzenic gruparea respingătoare de e⁻ metoxi (OCH_3) în poziția orto și para.

Am urmărit influența grupării respingătoare de e⁻ care prin deplasarea e⁻ micșorează sarcina pozitivă de la atomul de N.



; R′ = para verde anisidină

În partea a doua a lucrării se prezintă rezultatele obținute prin studiile cu privire la condițiile de reacție, structura combinațiilor și proprietățile spectrofotometrice ale extractelor benzenice.

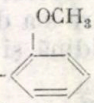
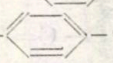
În ceea ce privește partea experimentală ea constă în efectuarea unor măsurători cantitative asupra absorbției extractelor benzenice colorate în verde, rezultate din reacția dintre Re (VII) și reactivii organici.

Pentru aceasta s-au preparat soluții apoase de reniu (VII) și reactiv de diferite concentrații; soluții de diferiți cationi necesari interferenței lor asupra reniului.

Pentru extracția compușilor studiați de noi (perrenat de orto respectivele para verde anisidină) s-a procedat astfel:

Soluțiile de Re (VII) de concentrație 10^{-4} M în volume de 0,5 pînă la 5 cm^3 se trec în pîlnii de separare împreună cu acizi și soluții de baze organice astfel încît volumul total să fie 10 cm^3. La probele astfel preparate s-au adăugat 10 cm^3 benzen agitîndu-se timp de 1—2 minute.

În mod analog s-au efectuat și probe martor a căror extincție este neglijabilă.

Compus	R	λmax (nm)	Solvent
0 — verde anisidină		606	Apă
p — verde anisidină		606	
perrenat de 0 — verde anisidină	$RReO_4$	615	Benzen
perrenat de p — verde anisidină	$R'ReO_4$	615	

Pentru a studia compușii respectivi a fost necesar să cunoaștem λ pentru care extinctibilitatea este maximă atit a extractului benzenic, a compusului organic cu reniu cît și a soluției apoase de reactiv.

În acest sens am efectuat spectrele electronice de absorbție la un spectrofotometru SPECOL și s-a stabilit că specii de perrenat de orto-verde anisidină ($R^+ ReO_4^-$), prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 606$ nm iar spectrul de absorbție al compusului perrenatul de para verde anisidină, prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 615$ nm.

Deci apare o deplasare batocromă a maximului de absorbție al compușilor față de cele ale reactanților, normală compușilor de tipul asociațiilor ionice.

Se cunoaște faptul că produșii obținuți dintre cationul reactivului organic și anionul prerrenat sînt insolubili în apă, dar solubili în solvenți-organici.

Pentru a stabili cel mai indicat solvent în vederea obținerii unei extractibilități maxime s-au încercat mai mulți solvenți dintre care a fost selecționat benzenul care asigură un randament maxim de extracție și nu este miscibil cu apa.

În ceea ce privește influența acidității se poate spune că prezența unor acizi minerali în cantități mici nu are nici o influență asupra reacției, deoarece $HReO_4$ este un acid mai puternic față de HCl sau H_2SO_4. Concentrații foarte mari de HBr, HCl, transformă ionul ReO_4^- în bromuri sau cloruri de reniu.

De asemenea, s-a studiat și influența concentrației reactantului asupra formării compușilor.

Concentrația minimă de reactant pentru care extinctibilitatea este maximă a fost urmărită în reacțiile reniului (VII), stabilindu-se excesul de reactivi pentru care reacția de echilibru între anionul perrenat și reactant este deplasată spre dreapta.

$$R^+Cl^- + H^+ReO_4^- \rightarrow R^+ReO_4^- + H^+Cl^-$$

Variind cantitatea de reactant în vederea obținerii unei absorbanțe maxime s-au găsit rezultate bune pentru concentrațiile soluțiilor de 2.10^{-3} M. În continuare s-a stabilit raportul de combinare metal — reactant format în soluție.

În acest scop am folosit metoda Job — metoda variațiilor continue [6].

Utilizînd perechi de soluții izomolare de Re (VII) și reactiv s-a stabilit că raportul de combinare este 1 :1, iar structura compusului este de tip — asociații ionice. Pentru determinarea stabilității extractelor benzenice am agitat cele două faze (faza apoasă și organică) timp de 2 minute. După separarea lor extractul benzenic a fost expus la lumină și în contact cu aerul.

Probele au fost spectrofotometrate după 48 ore obținîndu-se aceeași extincție de unde rezultă o bună stabilitate a compusului format.

În legătură cu dreapta de etalonare s-a studiat variația absorbției în funcție de concentrațiile soluțiilor de reniu (VII) și s-a stabilit că legea Lambert — Beer se verifică între 0,36—5,4 $\gamma Re/.cm^3$ (Fig. 1).

Coeficientul molar de absorbție este $\varepsilon = 20.000$ pentru compusul cu orto-verde anisidină și $\varepsilon = 23.000$ pentru compusul cu para verde anisidină.

El arată că reactivul prezintă o sensibilitate mai mare pentru reacția Re cu p — verde anisidină.

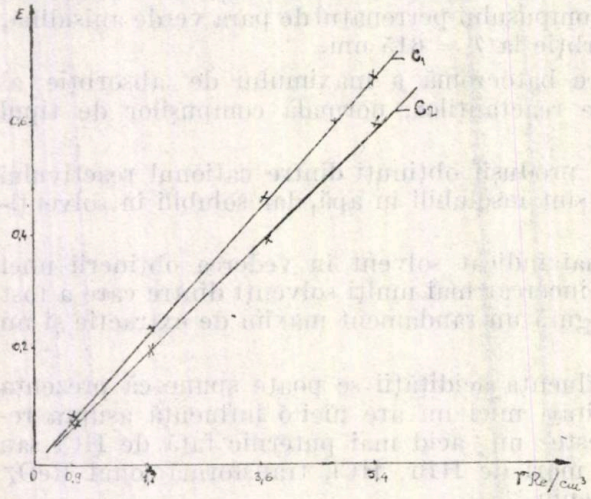


Fig. 1 — Dreapta de etalonare
C_1 — Re — para verde anisidină
C_2 — Re — orto verde anisidină

Pentru că Re se găsește în unele materiale a molibdenitelor s-a cercetat pe rînd influența ionilor străini asupra determinării lui.

Metoda pusă la punct de noi am aplicat-o pe un caz concret și anume: am folosit un sistem model format din apă reziduală de la uzina chimică Victoria București — Platforma Militari, rezultat prin colectarea apelor de la toate tehnologiile utilizate în întreprindere, la care s-a adăugat soluție de perrenat în concentrație de $0{,}5.10^{-3}$ M. Reamintim că această concentrație de perrenat se încadrează bine în domeniul de aplicabilitate a metodei stabilite de noi. La această apă reziduală model au fost adăugate progresiv cantități cunoscute de ioni străini, s-a procedat apoi la analiza reniului în condițiile stabilite de noi, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1.

Se constată că unii ioni nu interferă nici la rapoarte molare 1 :100 Re :Me. Reacția este deranjată de prezența ionilor ClO_3^- (perclorat) chiar în raportul de 1 :1.

O serie de anioni halogenați ($FeCl_4^-$, $FeBr_4^-$, $InCl_4^-$, $GaCl_4^-$, și $AuCl_4^-$) formează asociații ionice cu reactivul amintit mai sus numai la pH mic. Cum aceste condiții nu sînt prezente decît extrem de rar în ape reziduale, avem explicația lipsei de interferență constatate și putem spune că metoda se va putea aplica la o gamă largă de ape deversate de industria chimică. Ținînd seama de faptul că reniul apare frecvent în molibdenite, am studiat mai atent interferența acestui element. S-a constatat că extracția reniului este deranjată la un raport molar de 1 :100 Re :Me. Chiar și în această situație frecvent întîlnită în practică Re poate fi determinat alături de molibden.

Tabelul 1

Interferența ionilor străini

Proba	ReO_4^- adăugat µg	Apă rezid. cm^3	Reactiv $1 \cdot 10^{-3}$M cm^3	Au(III) µg	Fe(III) µg	Ga(III) µg	In(III) µg	Sb(III) µg	Sb(III) µg	VO_3^- µg	WO_4^{2-} µg	MoO_4^{2-} µg	ClO_4^- găsit µg	ReO_4^- găsit µg	Diferența între ReO_4^- adăugat și găsit
1	0,93	1	1	1,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88	−0,05
2	0,93	1	1	19,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88	−0,05
3	0,93	1	1	196,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88	−0,05
4	0,93	1	1	—	0,56	—	—	—	—	—	—	—	—	0,90	−0,03
5	0,93	1	1	—	5,60	—	—	—	—	—	—	—	—	0,90	−0,03
6	0,93	1	1	—	56,00	—	—	—	—	—	—	—	—	0,90	−0,03
7	0,93	1	1	—	—	0,70	—	—	—	—	—	—	—	0,91	−0,02
8	0,93	1	1	—	—	7,70	—	—	—	—	—	—	—	0,91	−0,02
9	0,93	1	1	—	—	7,000	—	—	—	—	—	—	—	0,91	−0,02
10	0,93	1	1	—	—	—	1,15	—	—	—	—	—	—	0,91	−0,02
11	0,93	1	1	—	—	—	11,50	—	—	—	—	—	—	0,89	−0,04
12	0,93	1	1	—	—	—	115,00	—	—	—	—	—	—	0,89	−0,04
13	0,93	1	1	—	—	—	—	2,04	—	—	—	—	—	0,89	−0,04
14	0,93	1	1	—	—	—	—	20,40	—	—	—	—	—	0,93	0,00
15	0,93	1	1	—	—	—	—	204,00	—	—	—	—	—	0,93	0,00
16	0,93	1	1	—	—	—	—	—	1,22	—	—	—	—	0,93	0,00
17	0,93	1	1	—	—	—	—	—	12,20	—	—	—	—	0,90	−0,03
18	0,93	1	1	—	—	—	—	—	122,00	—	—	—	—	0,90	−0,03
19	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	0,51	—	—	—	0,90	−0,03
20	0193	1	1	—	—	—	—	—	—	5,10	—	—	—	0,95	+0,02
21	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	51,00	—	—	—	0,95	+0,02
22	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	1,84	—	—	0,95	+0,02
23	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	18,40	—	—	0,95	+0,02
24	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	184,00	—	—	0,95	+0,02
25	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,95	+0,02
26	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	9,60	—	0,93	0,00
27	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	96,00	—	0,93	0,00
28	0,93	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	1,8	0,87

BIBLIOGRAFIE

1. *I. N. I. Usatenco, Z. F. . Garus*, J. Ukr. Khim, 26, p. 1269 (1970).
2. *A. V. Radusev, G. Akkerman*, Zadovschaia Laboratoria, 12, p. 1431, (1978).
3. *C. Constantinescu, Gh. Constantinescu*, Rev. Roumaine Chim, 9—10 p. 1421, (1980).
4. *C. Constantinescu, C. Caranfil*, Rev. Chim. 31, N. 12, p. 160, (1981).
5. *H. Sanielevici, L. Floru*, „Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. II., Editura Didactică și Pedagogică Buc. p. 277 (1971).
6. *P. Job*, Ann. Chim. Franța, 9, p. 113, (1928).

New Dosage Reagents for the Perrhenat Anion

The reaction of the basic reagent para-and orto-verde anisidine with anion ReO_4^- is studied. The obtained combinations were extracted in benzene. The benzenic extracts have good spectrophotometric properties, obey Lambert-Beer law between 0,36—5,48 $\gamma Re/cm^3$.

The sensibility of the reaction is good for orto-verde anisidine $\varepsilon = 20.000$ and para-verde anisidine $\varepsilon = 23.0000$.

C.Z.: 669.822

COMBINAȚII COMPLEXE ALE URANIULUI (VI) CU TRIBENZILFOSFINOXID ȘI TRIBENZILARSINOXID

V. ȘERBAN, ILEANA ȘERBAN *

Se descriu compușii de adiție ai oxidului de tribenzilfosfină și oxidul de tribenzilarsină la săruri de uranil, de forma $[UO_2X_2L_2]$, în care $X = NO_3$; CH_3COO; SCN, iar $L = OP(CH_2C_6H_5)_3$ sau $OAs(CH_2C_6H_5)_3$. Compușii sînt neelectroliți în solvenți organici și prezintă benzi de vibrație caracteristice legăturilor U = O, precum și P = O și As = O coordinate prin atomi de oxigen.

Fosfinoxizii și arsinoxizii sînt compuși organici dintre cei mai stabili ai fosforului și arseniului, care datorită proprietăților lor (slab) bazice formează complecși cristalizabili, extractibili, cu sărurile multor metale.

Combinațiile complexe ale ionului uranil cu oxizii de fosfine și arsine au fost studiate în legătură cu posibilitatea extracției și purificării metalului.

Se cunosc combinații complexe cu un mare număr de R—fosfinoxizi, derivate de la cele mai diferite săruri de uranil. Din clasa R—arsinoxizilor au fost studiate numai combinațiile formate de oxidul de trifenilarsină cu unele săruri de uranil [1-5].

În prezenta lucrare se descriu combinațiile complexe de forma $[UO_2X_2L_2]$ în care $X = NO_3$, CH_3COO și SCN, iar $L = OPBz_3$ sau $OAsBz_3$ ($Bz = -CH_2C_6H_5$).

Rezultate și discuții

Nitrato- și acetatoderivații s-au preparat prin tratarea sărurilor corespunzătoare de uranil, hidratate, cu tribenzilfosfinoxid, respectiv tribenzilarsinoxid în raportul molar 1 :2 în alcool butilic normal fierbinte. În alcool etilic reacția decurge mult mai greu și cu randamente mai mici, fiind necesară fierberea îndelungată a amestecului (5 ore), urmată de concentrarea soluțiilor prin evaporarea solventului la cald și la presiune scăzută. Tiocianoderivații s-au obținut prin acțiunea sulfocianurii de potasiu asupra azotatului de uranil în alcool etilic urmată de adăugarea liganduli la soluția filtrată.

S-a încercat, fără succes, prepararea și a altor compuși de același tip și anume cei pentru care $X = IO_3$ și H_2PO_2. Insuccesul se datorează

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări, catedra Chimie anorganică

probabil solubilităţii scăzute a iodatului, respectiv hipofosfitului de uranil în solvenţi organici.

În literatură (6) este descrisă combinaţia complexă a azotatului de uranil cu piridina $[UO_2(NO_3)_2py_2]$ cu structură asemănătoare celor descrise în această lucrare. Ea se obţine prin refluxarea soluţiei alcoolice sau acetonice de azotat de uranil hexahidratat şi piridină în raportul molar 1 :2. Încercările făcute în vederea substituirii parţiale a tribenzilfosfinoxidului cu piridină prin tratarea suspensiei în alcool etilic a $[UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2]$ cu piridină în raport molar de 1 :1 a condus la amestecul echimolecular de $[UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2]$ şi $[UO_2(NO_3)_2py_2]$, fără a se putea separa $[UO_2(NO_3)_2OPBz_3py]$.

Combinaţiile complexe sintetizate se prezintă sub formă de pulberi cristaline de culoare galbenă, cu puncte de topire mai scăzute decît ale combinaţiilor asemănătoare ale trifenilfosfinoxidului, cu peste 100°C. Ele sînt insolubile în apă şi prezintă o solubilitate scăzută în solvenţii organici obişnuiţi. Solubilitatea combinaţiilor complexe cu $OAsBz_3$ este mai scăzută decît a compuşilor cu $OPBz_3$. Analiza elementară şi unele proprietăţi fizice ale compuşilor preparaţi sînt date în tabelul 1. Soluţiile 10^{-3} M în acetonă şi nitrobenzen nu conduc curentul electric (tabelul 2).

Tabelul 1

Analiza elementară şi proprietăţile fizice ale compuşilor $[UO_2X_2L_2]$ ($X = NO_3$; CH_3COO; SCN, $L = OPBz_3$; $OAsBz_3$; în paranteză — valori calculate)

Compusul	U(%)	C(%)	H(%)	Culoare	p.t. (°C)
$[UO_2(NO_3)_2(OP(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	23,4 (23,01)	48,6 (48,88)	4,20 (4,06)	galben-pal	190—2
$[UO_2(NO_3)_2(OAs(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	21,5 (21,21)	45,0 (44,64)	3,95 (3,72)	galben-pal	188—90
$[UO_2(CH_3COO)_2(OP(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	23,1 (23,25)	53,2 (53,69)	4,54 (4,66)	galben	105—7
$[UO_2(CH_3COO)_2(OAs(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	21,6 (21,33)	50,3 (49,45)	4,50 (4,30)	galben	140—2
$[UO_2(SCN)_2(OP(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	22,6 (23,19)	52,2 (51,46)	4,50 (4,09)	galben-pal	160—2
$[UO_2(SCN)_2(OAs(CH_2C_6H_5)_3)_2]$	22,0 (21;36)	46,2 (47,39)	4,20 (3,77)	galben-pal	175—7

Compuşii de tipul $[UO_2X_2(OPBz_3)_2]$ şi $[UO_2X_2(OAsBz_3)_2]$ pot fi descrişi ca specii hexacoordinate, izomorfe, înrudite cu compusul $[UO_2(NO_3)_2OAsPh_3)_2]$ care după Panattone şi colab. (5) ar rezulta prin substituirea a două molecule de apă din $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ cu două molecule de ligand în planul perpendicular pe axa O—U—O reprezentînd grupa

Tabelul 2

Conductivitatea electrică a compușilor $[UO_2X_2L_2]$

Compusul	$\Lambda(\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$ (25 °C)	
	Nitrobenzen	Acetonă
$[UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2]$	3,4	9,6
$[UO_2(NO_3)_2(OAsBz_3)_2]$	3,0	9,2
$[UO_2(CH_3COO)_2(OPBz_3)_2]$	2,2	4,6
$[UO_2(CH_3COO)_2(OAsBz_3)_2]$	2,8	5,3
$[UO_2(SCN)_2(OPBz_3)_2]$	4,6	6,7
$[UO_2(SCN)_2(OAsBz_3)_2[$	3,1	8,1

uranil. Din determinări cristalografice, Graziani (7) atribuie acestui tip de compuși o configurație trans, centrosimetrică, poliedrul de coordinație fiind realizat de șase atomi de oxigen. Distanțele U—O apical sînt mai scurte (1, 8Å) decît distanțele U—O din planul ecuatorial (în jur de 2,4Å).

În spectrele de absorbție în infraroșu, înregistrate în domeniul (400—4000 cm^{-1}, se pun în evidență benzi caracteristice legăturilor U—O (uranilic) și E — O coordinat (E=P, As). Din cele trei benzi de vibrație active în infraroșu ale grupării uranil, în domeniul analizat de noi se pune în evidență numai banda de vibrație de valență asimetrică, scindată. În spectrul de vibrație al $OPBz_3$ liber, frecvența legăturii P—O apare la 1180 cm^{-1}. Prin coordinarea atomului de oxigen la atomul de uraniu ordinul legăturii P—O scade și în consecință va scade și frecvența vibrației de valență. Această scădere poate fi de ordinul a 100 cm^{-1} (8) ceea ce ne îndreptățește să atribuim banda intensă de la 1085 cm^{-1} acestui mod de vibrație. În fig. 1 se prezintă spectrul de vibrație al $[UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2]$ în domeniul 400—1700cm^{-1}, iar în tabelul 3 se dau frecvențele de vibrație corespunzătoare legăturilor U—O, P—O și As—O în compușii preparați.

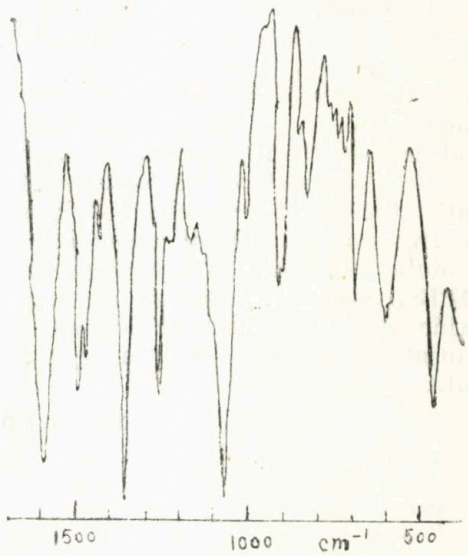


Fig. 1 — Spectrul de vibrație ale $UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2$

Partea experimentală

S-au folosit $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ și $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, reactivi p.a. „LACHEMA" — Cehoslovacia. Oxidul de tribenzilfosfină s-a obținut prin oxidarea tribenzilfosfinei cu $KMnO_4$ în acetonă, iar oxidul de tribenzil-

Tabelul 3

Frecvenţe de vibraţie (cm^{-1}) în compuşii $[UO_2X_2L_2]$

Compusul	$\nu_{U=O}$	$\nu_{P=O}$	$\nu_{As=O}$
$OPBz_3$	—	1180	—
$OAsBz_3$	—	—	880
$[UO_2(NO_3)_2(OPBz_3)_2]$	905 ; 920	1085	—
$[UO_2(NO_3)_2(OAsBz_3)_2]$	905 ; 915	—	870
$[UO_2(CH_3COO)_2(OPBz_3)_2]$	905	1100	—
$[UO_2(CH_3COO)_2(OAsBz_3)_2]$	910	—	880
$[UO_2(SCN)_2(OPBz_3)_2]$	920 ; 930	1090	—
$[UO_2(SCN)_2(OAsBz_3)_2]$	920 ; 930	—	865

arsină a rezultat ca produs secundar la sinteza tribenzilarsinei (9). Prin recristalizare din alcool etilic se obţin cristale aciculare cu puncte de topire 199°, respectiv, 210°C. Punctele de topire ale compuşilor preparaţi s-au determinat în tuburi capilare şi nu sînt corectate. Conductivitatea electrică s-a măsurat la un conductometru „Radelkis", iar spectrele de absorbţie în infraroşu s-au înregistrat la un aparat „Spekord IR—75".

Dinitrato dioxo bis(tribenzilfosfinoxid) uraniu(VI). Metodă generală : 0,502 g (1 mmol) azotat de uranil hexahidratat se dizolvă în 50 ml alcool butilic normal la cald. La soluţia obţinută se adaugă 0,640 g (2 mmoli) oxid de tribenzilfosfină. Se concentrează prin evaporare pe sită de azbest pînă la jumătate din volumul iniţial. La răcire se depun cristale galbenpal care se recristalizează din amestecul nitrobenzen—benzen.

Ditiocianato dioxo bis(tribenzilfosfinoxid) uraniu(VI). Metodă generală : 0,97 g (10 mmoli) KSCN şi 0,502 g (1 mmol) $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ se tratează cu 100 ml alcool etilic ; se încălzeşte la fierbere timp de 5 minute, se filtrează şi se adaugă soluţiei alcoolice filtrate 0,640 g (2 mmoli) $OPBz_3$. Se încălzeşte sub reflux timp de 5 ore după care se distilează alcoolul etilic pînă ce în balonul de distilare rămîne circa o treime din volumul iniţial. La răcire se depun cristale galbene care se recristalizează din nitrometan.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. A. Hart, J. E. Newbery*, J. Inorg. Nucl. Chem., *28*, 1336 (1966).
2. *B. U. Fitzimmons, P. Gans, B. Hayton, B. C. Smith*, J. Inorg. Nucl. Chem., *28*, 915 (1966)
3. *P. Gans, B. C. Smith*, J. Chem. Soc., 4172 (1964).
4. *B. Zarli, C. Panattoni*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 111 (1967).
5. *C. Panattoni, R. Graziani, U. Croato, B. Zarli, G. Bombieri*, Inorg. Chim. Acta, *2*, 43 (1968).
6. *H. Barr, A. Horton*, J. Amer. Chem. Soc., *74* (1952), 4430.
7. *R. Graziani, B. Zarli, C. Bandoli*, Ric. Sci., *37*, 984 (1967).
8. *J. P. Day, M. L. Venanzi*, J. Chem. Soc., A, 1363 (1967).
9. *P. Medox*, Chem. Ber., 1256 (1936).

Composés de coordination de l'uranium(VI) aux tribenzylphosphinoxyde et tribenzylarsinoxyde

On décrit les adducts du tribenzylphosphinoxyde et du tribenzylarsinoxyde aux sels d'uranyle, du type $[UO_2X_2L_2]$, dans les quels X = NO_3 ; CH_3COO ; SCN et L = OP $(CH_2C_6H_5)_3$ ou bien $OAs(CH_2C_6H_5)_3$. Les solutions 10^{-3}M ne conduisent pas le courant électrique et les composés exhibent des bandes I.R. caractéristiques aux liaisons U=O, de même que P=O et As=O coordinés par les atomes d'oxygène.

C.Z. :666.19 ;621.384.8

CONCENTRAREA ȘI DETERMINAREA CANTITATIVĂ A IMPURITĂȚILOR CATIONICE DIN SILICE OBȚINUTĂ INDUSTRIAL, FOLOSIND METODE CUPLATE DE SCHIMB IONIC — SPECTROMETRIE

LUMINIȚA VLĂDESCU *

În prezenta lucrare se propun trei procedee de lucru prin care se realizează concentrarea, separarea și determinarea cantitativă a impurităților cationice Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{3+} din silice obținută industrial, prin cuplarea unor metode spectrometrice și de schimb ionic. Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni permite aplicarea metodelor de dozare pe soluții mai concentrate în ionii de determinat, decît soluția inițială și care au o aciditate cunoscută și constantă.

Un aspect important al controlului calității silicei fabricate industrial îl constituie determinarea conținutului de impurități cationice din produsul finit.

În acest scop trebuie rezolvate două probleme : aducerea cantitativă în soluție a cationilor și determinarea lor cantitativă prin metode potrivite.

Indiferent de procedeul de dezagregare ales [1—3], ionii care urmează să fie dozați se vor găsi în soluții de aciditate mare. Acest fapt îngreunează aplicarea metodelor de determinare, care necesită fie un domeniu riguros de pH, fie soluții etalon preparate în aceleași condiții de aciditate ca și proba.

În prezenta lucrare se propune separarea cationilor din soluția acidă obținută în urma dezagregării, prin concentrarea lor într-o rășină schimbătoare de cationi. În continuare, prin folosirea unor eluanți specifici se pot scoate succesiv cationii din rășină, fiecare fracțiune de efluent colectată la balon contat, servind pentru determinarea lor cantitativă.

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS—3 ;
— soluții ale ionilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} cu titru cunoscut ;
— soluții de HCl 0,3 M, 2M, 4M ;
— soluție de KSCN 10% ;
— soluție 0,1 % Eriochrom negru T în 90% metanol, cu conținut de NH_3, 0,76 M ;

---

* Șef lucrări dr. chim., catedra Chimie analitică

— soluție tampon NH_3—NH_4Cl pH = 10;
— soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,03 M;
— soluție 75% acetonitril — 25% apă;
— spectrometre SPECORD UV—VIS și SPEKOL, Karl Zeiss—Jena;
— flamfotometru Flapho—4;
— spectrometru de absorbție atomică Pye Unicam SP—119.

Experiențele de schimb ionic s-au realizat în coloane de sticlă de 30 cm lungime cu diametrul de 1 cm, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie cu știf, iar la partea inferioară cu un robinet.

În coloană s-au introdus 10 g de rășină schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS—3 umflată în apă, care a fost purificată și activată prin spălare cu HCl 4M și apoi cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionii Cl^-.

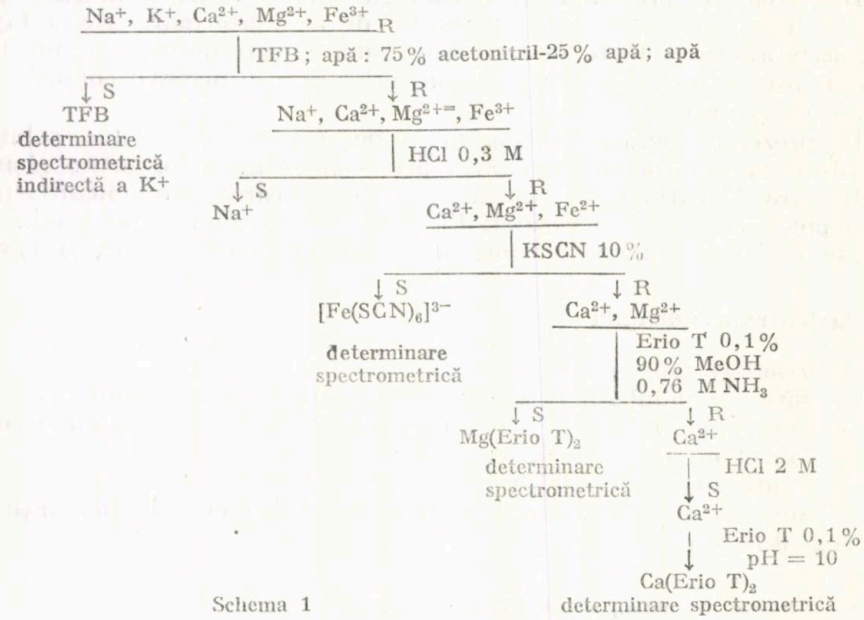
Determinarea cantitativă a ionilor s-a făcut atît prin spectrometrie de absorbție sau emisie în flacără [2], cît și spectrofotometric, cu ajutorul reactivilor: tetrafenilborat de sodiu pentru K^+ [4, 5]. Eriochrom-negru T pentru Mg^{2+} și Ca^{2+} [6] și tiocianat de potasiu pentru Fe^{3+} [7].

Rezultate și discuții

Pe baza studiilor de schimb ionic efectuate [5, 8, 9], s-au experimentat trei procedee de lucru prin care să se realizeze concentrarea și determinarea cantitativă a ionilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{3+} aflați în concentrații mici în soluții cu aciditate mare.

Metoda I-a

Primul mod de lucru este prezentat în schema 1. După reținerea cationilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{3+} din soluția acidă, în rășina schimbătoare de cationi (H^+) și spălarea acesteia cu apă distilată, potasiul a fost

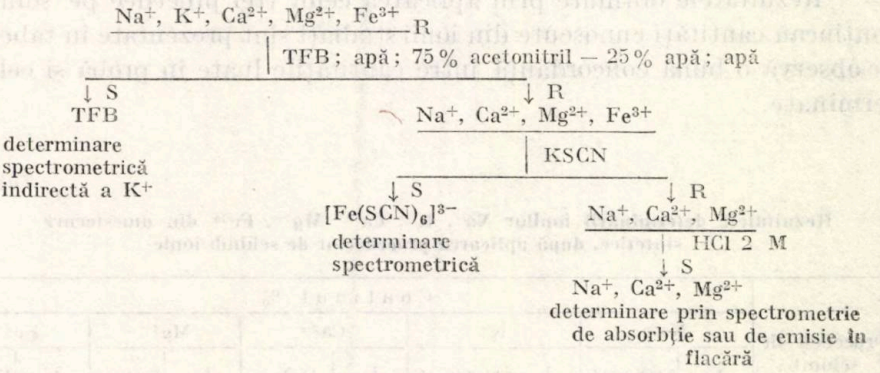


Schema 1

precipitat în rășină sub formă de tetrafenilborat. După spălarea coloanei cu apă, s-a realizat dozarea potasiului prin colectarea unei cantități echivalente de tetrafenilborat eliberat din rășină în urma dizolvării precipitatului sub acțiunea unui amestec de 75 % acetonitril —25% apă și măsurarea absorbanței soluției [5]. În continuare, se poate elua Na^+ cu HCl 0,3 M, dar la cantitatea de sodiu din probă se adaugă cea introdusă în rășină în etapa anterioară. Fierul (III) se eluează selectiv cu KSCN 10%, efluentul servind la determinarea sa spectrometrică. Urmează eluarea magneziului cu soluție metanolică de Eriochrom negru T și determinarea sa directă prin măsurarea absorbanței efluentului. Final, se eluează ionii Ca^{2+} cu HCl 2M.

Metoda a II-a

În cazul celei de a 2-a variante de lucru prezentată în schema 2, se procedează în modul prezentat anterior pentru determinarea ionilor K^+ și Fe^{3+}. Ionii Na^+, Mg^{2+}, și Ca^{2+} se eluează împreună cu HCl 2M și se determină în aceeași soluție prin spectrometrie de emisie sau absorbție în flacără.



Schema 2

În fig. 1 sînt prezentate curbele de eluție obținute în cazul aplicării acestui procedeu la un amestec sintetic conținînd ionii menționați.

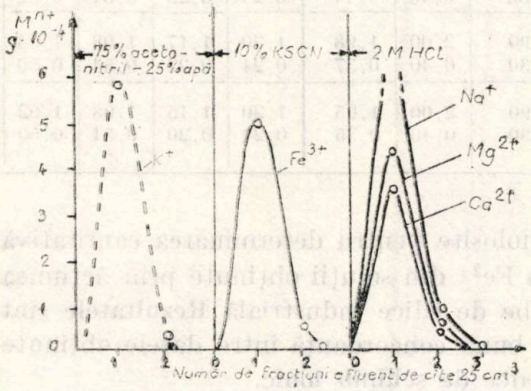


Fig. 1 — Curbe de eluție

Metoda a III-a

Cel de al 3-lea mod de lucru constă în fixarea într-o rășină schimbătoare de cationi (H^+) a cationilor din proba de analizat, urmată de eluarea tuturor acestora cu HCl 2—4M în același volum de efluent (schema 3) și determinarea lor prin spectrometrie de emisie sau absorbție în flacără. Cu cît concentrația HCl folosit ca eluent este mai mare, cu atît soluția efluent va conține ionii de determinat într-o concentrație mai mare.

Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} — R

| HCl 4 M

↓ S

Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}

determinare prin spectrometrie de absorbție sau de emisie în flacără

Schema 3

Rezultatele obținute prin aplicarea celor trei procedee pe soluții ce conțineau cantități cunoscute din ionii studiați sînt prezentate în tabelul 1. Se observă o bună concordanță între cantitățile luate în probă și cele determinate.

Tabelul 1

Rezultatele determinării ionilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} din amestecuri sintetice, după aplicarea procedeelor de schimb ionic

Procedeu de schimb cationic	Conținut %									
	Na^+		K^+		Ca^{2+}		Mg^{2+}		Fe^{3+}	
	În probă mg	Determinat mg	În probă mg	Determinat mg	În probă mg	Determinat mg	În probă mg	Determinat mg	În probă mg	Determinat mg
I			1,95 0,39	1,93 0,35	2,00 0,40	2,05 0,44	1,20 0,24	1,22 0,25	1,08 0,54	1,05 0,52
II			1,95 0,39	1,90 0,30	2,00 0,40	1,98 0,37	1,20 0,24	1,17 0,22	1,08 0,54	1,04 0,50
III	1,15 0,23	1,09 0,20	1,95 0,39	1,90 0,30	2,00 0,40	1,95 0,35	1,20 0,24	1,15 0,20	1,08 0,54	1,02 0,50

Metodele de lucru au fost folosite pentru determinarea cantitativă a ionilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{2+} din soluții obținute prin acțiunea HCl concentrat asupra unor probe de silice industrială Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2 și arată o bună concordanță între datele obținute în urma aplicării celor trei procedee de schimb ionic.

Tabelul 2

Rezultatele determinării Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} Fe^{3+} din soluții obținute prin dezagregarea acidă a unor probe de silice industrială

Procedeu de schimb ionic / Tip silice	Conținut %									
	Na^+		K^+		Ca^{2+}		Mg^{2+}		Fe^{3+}	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
I	nedeterminat		0,106 0,110	0,120 0,118	0,001 0,001	0,728 0,720	0,001 0,001	0,019 0,021	0,005 0,013	0,040 0,030
II	nedeterminat		0,108 0,120	0,119 0,117	0,001 0,001	0,723 0,720	0,001 0,001	0,020 0,022	0,015 0,012	0,039 0,040
III	0,069 0,067	3,452 3,450	0,079 0,090	0,116 0,118	0,001 0,001	0,698 0,710	0,001 0,001	0,020 0,017	0,013 0,010	0,038 0,037

Concluzii

Prin toate cele trei metode de lucru se realizează concentrarea ionilor în rășină și eliminarea inconvenientelor legate de aciditatea ridicată și de obicei necunoscută, a soluției de analizat.

Primul procedeu este mai laborios, dar poate rezolva problema efectuării determinării ionilor K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} și Fe^{3+} în lipsa unor spectrometre de absorbție și de emisie în flacără din dotarea laboratorului, folosind numai metode spectrofotometrice în vizibil sau UV.

Cel de al 2-lea mod de lucru permite determinarea K^+ și Fe^{3+} prin metode sensibile, obținerea Ca^{2+} și Mg^{2+} în soluții cu aciditate cunoscută și realizează o concentrare a tuturor acestor ioni aflați în concentrații foarte mici în probele de analizat.

Al 3-lea procedeu asigură aplicarea spectrometriei de emisie sau absorbție în flacără la soluții mai concentrate în ionii de analizat decît cea inițială și cu o concentrație cunoscută de acid.

Deci, introducerea rășinii schimbătoare de cationi ca o etapă în efectuarea analizei unor soluții obținute prin dezagregarea acidă permite aplicarea metodelor de determinare cantitativă pe soluții mai concentrate în ionii de dozat, decît soluția inițială și care au o aciditate cunoscută. Aceasta conduce la creșterea preciziei deteminărilor și la extinderea domeniului de aplicabilitate al metodelor de determinare. Obținerea cationilor de dozat în soluții cu conținut cunoscut și constant de acid permite folosirea acelorași soluții etalon în cazul efectuării analizelor de serie.

Prin utilizarea eluenților selectivi efluentul colectat la balon cotat poate servi pentru determinarea spectrometrică a cationului eluat. În acest mod se poate stabili rapid prezența unui cation în produsul analizat, concentrarea, separarea și determinarea canitativă a impurității respective.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. M. Kolthnoff, P. J. Elving*, „Treatise on Analytical Chemistry", Part II, vol. 4, N. Y Interscience, 1966.
2. *M. Pinta*, „Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique", Masson et C^ie, Paris, 1971.
3. *L. Vlădescu, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, R. Lerch, A. Harles, S. Toneanu*, Rev. Chim. (Buc.), *36*, 168 (1985).
4. *R. T. Pflaum, L. C. Howick*, Analyt. Chem., *28*, 1542 (1956).
5. *L. Vlădescu, S. Toneanu*, Rev. Roumaine Chim., *30*, 689 (1985).
6. *E. Aubary, Y. M. Harvey*, Analyt. Chem., *25*, 493 (1953).
7. *M. Zimmermann*, „Photometric Metal and Water Analysis", W. V. C., M. B. H., Stuttgart, 1962, Section B—b 6/1 (61) și 6/2 (61).
8. *Gr. Popa, L. Vlădescu*, Rev. Roumaine Chim., *22*, 725 (1977).
9. *L. Vlădescu, A. Isuf*, Rev. Roumaine Chim., *27*, 673 (1982).

Quantitative Concentration and Determination of Cationic Impurities from Industrial Silicium Dioxide by Combined Ion Exchange — Spectrometric Methods

Three combined ion exchange — spectrometric methods for separation, concentration and determination of cationic impurities Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} from industrial Silicium Dioxide are proposed. The reagents are used both as complexing agents which allow the ion exchange separation of each cation and as colour reagent for its determination. The solutions obtained after ion exchange separations are more concentrated in each cation and have a constante and known acid concentration.

C.Z. :621.357 ;669.248.7

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI Ni—Fe DEPUSE ELECTROCHIMIC

MARIANA CIUREANU, P. CIUREANU *

Se prezintă rezultate privind compoziția și unele proprietăți magnetice ale unor probe izotrope și anizotrope de straturi subțiri Ni 81 % Fe 19 %, obținute prin depunere electrochimică. Se urmărește efectul parametrilor de depunere (compoziția soluției, densitatea de curent ,pH-ul, agitarea catodului) asupra compoziției aliajului și asupra performanțelor magnetice (inducția la saturație, cîmpul coercitiv și cel de anizotropie).

Introducere

În literatura de specialitate a ultimului deceniu se constată o spectaculoasă creștere a interesului acordat studiului proprietăților aliajelor feromagnetice cu aplicații în domeniul înregistrărilor magnetice digitale de mare densitate. Astfel, mediile de înregistrare apar sub forma unor straturi subțiri din aliaje pe bază de materiale magnetice „dure", caracterizate de valori mari de cîmp coercitiv și de produse de energie ($M_r H_c$) ridicate. Pentru piesele polare ale capetelor de scriere-citire se utilizează, de asemenea, sub formă de straturi subțiri, aliaje pe bază de materiale magnetice „moi", caracterizate de valori mici de cîmp coercitiv și de magnetizație remanentă. Printre acestea din urmă, un loc important îl ocupă aliajele Ni—Fe, care prezintă în domeniul concentrației de 19% Fe o permeabilitate magnetică ridicată și o magnetostricțiune practic nulă [1].

Caracteristicile magnetice ale straturilor subțiri de Ni—Fe depuse electrochimic sînt puternic influențate atît de compoziția băii de electrolit, cît și de densitatea de curent, agitarea soluției sau tipul substratului [2]. Primele studii sistematice privind obținerea electrochimică a unor aliaje Ni—Fe de tip Permalloy aparțin lui Wolf [3, 4]. În lucrări ulterioare s-au analizat unele dezavantaje ale băilor de tip Wolf și s-au examinat efectele unor aditivi organici asupra proprietăților stratului [5, 6]. Efectul prezenței unui al treilea element (P, As, Mo, S, etc) [8—10], al tratamentelor termice în cîmp magnetic [11, 12] sau al agitării și recirculării soluției [12—15] au fost sistematic investigate.

Pe linia acestor cercetări, lucrarea de față își propune studiul condițiilor de obținere electrochimică a unor straturi subțiri Ni—Fe, ale

---

* Șef lucrări dr. ing., catedra Tehnologia silicaților și compușilor oxidici; Dr. ing., Institutul pentru tehnica de calcul și informatică

căror proprietăți magnetice să le permită utilizarea ca piese polare pentru capete magnetice integrate, destinate memoriilor externe ale calculatoarelor electronice.

1. Condiții experimentale

Depunerea straturilor subțiri feromagnetice s-a efectuat într-o celulă de electroliză termostatată, prevăzută cu un sistem de agitare automată a catodului; acestuia i se imprimă o mișcare pe o direcție paralelă cu anodul, avînd frecvența de 1 Hz. Celula este prevăzută, de asemenea, cu un sistem automat de recirculare a electrolitului. Catodul este o plachetă de sticlă optică (65mm × 5 mm) metalizată în prealabil prin evaporarea în vid a unui strat de crom (100 Å), peste care s-a depus un strat de permalloy (500 Å); s-au utilizat drept catod și plăcuțe de platină. Anodul este o placă de nichel pur. Depunerea s-a efectuat în unele cazuri cu ajutorul unei configurații de magneți permanenți, montați într-un circuit magnetic care include substratul pe traseul de flux principal. Direcția liniilor de cîmp este întotdeauna paralelă cu latura mică a probei.

Determinarea concentrației probelor s-a făcut prin dizolvarea stratului în acid azotic și prin dozarea celor doi componenți utilizînd procedeele uzuale. Astfel, pentru fier s-a folosit dozarea colorimetrică prin metoda cu tiocianat de amoniu. Nichelul s-a dozat prin titrare cu cianură de sodiu. Grosimea stratului depus s-a determinat prin calcul, cunoscînd masa și compoziția probei.

Caracteristicile magnetice ale probelor s-au determinat din curbele de magnetizare B(H), ridicate cu ajutorul unui ferotester de tip TR-9801 /A cu bobina de straturi feromagnetice TR-9803. S-au obținut astfel valorile inducției la saturație, ale celei remanente, cîmpului coercitiv și cîmpului de anizotropie. Forma ciclului major de histerezis a oferit, de asemenea, unele indicii privind tipul de material obținut în strat.

2. Influența parametrilor de depunere asupra compoziției aliajului

În acord cu datele din literatură [3, 4, 14], rezultatele preliminare au arătat că straturile subțiri de permalloy prezintă un optim al proprietăților magnetice în domeniul concentrațiilor (19±1)% Fe, domeniu caracterizat și printr-o valoare minimă a magnetostricțiunii. În consecință, studiile noastre au fost orientate în sensul optimizării parametrilor de depunere în vederea obținerii unor probe de aliaj cu această compoziție. S-au urmărit sistematic următorii parametri: compoziția soluției, densitatea de curent și agitarea catodului.

2.1. *Compoziția soluției*

Pentru studiul efectului compoziției soluției asupra aliajului depus s-au efectuat depuneri utilizînd soluțiile de electrolit 1-8 prezentate în tabelul 1, și variind pe rînd următorii parametri:

— raportul $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ în soluția de electrolit;

— adaosul de ioni citrat;

— adaosul de NaCl ;
— înlocuirea anionului Cl^- prin SO_4^{2-} ;
— conținutul de zaharină ;
— pH-ul.

Tabelul 1

Compoziția în g/l a băilor de electroliți folosite pentru depunerea electrochimică a straturilor subțiri Ni—Fe

Componenți \ Soluția	1	2	3	4	5	6	7	8
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	—
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,4	2,8	4,47	2,8	1,4	2,8	2,8	2,8
H_3BO_3	25	25	25	25	25	25	25	25
NaCl	50	50	50	50	—	—	—	—
Na lauril sulfat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zaharină	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	—	1,5
Citrat de sodiu	—	—	26	26	—	—	—	—

a) Efectul raportului concentrațiilor ionilor Fe^{2+} și Ni^{2+}

La toate depunerile s-au utilizat băi de electrolit cu un raport $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ mult mai mic decît cel urmărit pentru compoziția stratului feromagnetic. Acest lucru s-a dovedit necesar deoarece viteza de depunere a fierului este mult mai mare decît cea a nichelului, chiar în băi în care raportul $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ scade la 1 : 50. Această codepunere anormală a fost atribuită în literatură hidrolizei locale a Fe^{2+} la catod [17]. Așa cum se observă din figura 1, creșterea conținutului de ioni Fe^{2+} al soluției determină creșterea conținutului în fier al aliajului depus. Încercările noastre au arătat că o concentrație optimă de 19% a fierului în aliaj se poate obține în două moduri :

— prin folosirea unui raport scăzut (1 :49) al concentrațiilor ionilor de Fe^{2+} și Ni^{2+} și a unei densități de curent mici (50—80 A/m^2) ; astfel, la soluțiile 1 și 5 din tabelul 1 concentrația ionilor de fier este de 0,28 g/l, față de 13,7 g/l pentru ionii de nichel ;

— prin folosirea unui raport mai ridicat (1 : 24,5) al celor două concentrații și a unei densități de curent mari (300—500 A/m^2) ; astfel, la soluțiile 2 și 6 concentrația ionilor de fier crește la 0,56 g/l, față de 13,7 g/l pentru ionii de nichel (tabelul 2).

Tabelul 2

Concentrația ionilor Fe^{2+} în soluțiile de electrolit 5 și 6 și conținutul în fier al aliajului depus la 30 °C cu agitarea catodului

Soluția	Fe^{2+} în soluție (g/l)	$[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ (în greutate)	pH	j (A/m^2)	% Fe
5	0,2661	1/51,50	3,00±0,02	80	18,2
5	0,2661	1/51,50	3,00±0,02	70	19,1
6	0,5321	1/25,75	1,65±0,02	413	20,3
6	0,5321	1/25,75	3,00±0,02	413	18,2

b) Efectul adaosului de citrat de sodiu

Citratul de sodiu se adaugă în soluție pentru a determina complexarea ionilor de Fe^{2+}, împiedicînd astfel oxidarea acestora la ioni Fe^{3+}. Rezultatele din tabelul 3 arată că prezența anionului citrat în soluție determină o considerabilă creștere a concentrației de fier în aliajul depus, pentru condiții de depunere identice. În paralel, se constată o diminuare a randamentului de curent, ca și o creștere a magnetostricțiunii, manifestată prin desprinderea stratului depus de pe substrat.

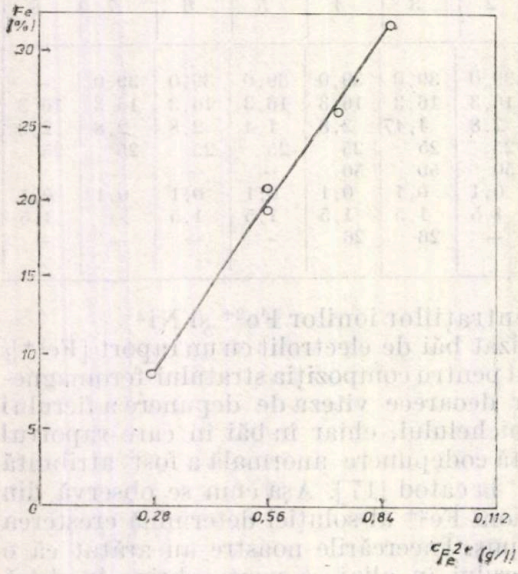


Fig. 1 — Dependența compoziției aliajului depus de conținutul în ioni Fe^{2+} a băii de depunere ($j = 300$ A/m², pH = 3, $T = 30$ °C, depunere pe sticlă metalizată cu agitarea catodului)

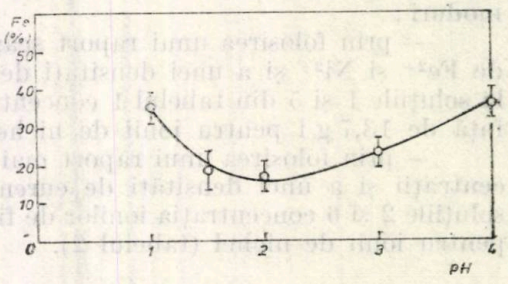


Fig. 2 — Dependența compoziției aliajului depus de pH-ul băii de depunere ($j = 300$ A/m², $T = 30$ °C, soluția de depunere nr. 6 din tabelul 1, depunere pe sticlă metalizată, cu agitarea catodului)

Tabelul 3

Efectul adaosului de citrat de sodiu asupra compoziției aliajului depus cu agitarea catodului (pH = 3, T = 30 °C)

Soluția	j (A/m²)	% Fe
4	80	33,7
6	80	21,3

c) Efectul adaosului de clorură de sodiu

Clorura de sodiu se adaugă în soluție ca agent anti-pitting. O comparare a aliajelor obținute cu soluțiile 1 și 5, care diferă doar prin conținutul de NaCl, indică compoziții identice.

d) Efectul înlocuirii anionilor Cl^- prin SO_4^{2-}

Înlocuirea $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ printr-o cantitate echivalentă de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (soluția 8) nu a afectat compoziția aliajului.

e) Efectul zaharinei

Zaharina se adaugă ca agent de luciu și pentru reducerea tensiunilor mecanice în stratul depus. Experiențele efectuate utilizînd un electrolit fără zaharină (soluția 7) au condus la obținerea de straturi cu un luciu redus, care se desprind ușor de pe substrat, fără a fi afectată compoziția aliajului depus.

f) Efectul pH-ului

Dependența compoziției aliajului depus de pH-ul soluției se prezintă în figura 2. Se observă de aici că domeniul de compoziții optime $(19 \pm 1)\%$ Fe se obține pentru valori de pH cuprinse între 1,5 și 3. Creșterea pH-ului peste valoarea de 3,5 nu este recomandabilă, atît din punct de vedere al compoziției, cît și datorită apariției unei precipitări a hidroxizilor din soluție.

2.2 Densitatea de curent

În cazul utilizării unei plăcuțe de platină drept catod și în absența agitării soluției de electrolit, s-a constatat o scădere aproximativ liniară a conținutului de fier din aliajul depus la creșterea densității de curent de depunere (figura 3). În schimb, în cazul unui substrat din sticlă metalizată și în prezența agitării, conținutul în fier al aliajului depus variază în funcție de densitatea de curent după o curbă cu maxim (figura 4). Pentru soluții cu un conținut diferit de ioni Fe^{2+} se obțin însă curbe diferite. Astfel, pentru soluții cu o concentrație mai mare de ioni Fe^{2+}, ca de exemplu soluția 6, și pentru densități de curent în domeniul 300—500 A/m^2, o modificare relativ mare a densității de curent nu produce variații importante ale compoziției de aliaj. Acest avantaj dispare în cazul soluțiilor cu conținut redus de ioni Fe^{2+}, utilizate la densități mici de curent, unde modificări minore ale densității conduc la variații mari de compoziție. Domeniul compozițiilor optime este cuprins între cele două drepte orizontale punctate din figura 4.

2.3 Agitarea catodului

Agitarea catodului are drept consecință o creștere considerabilă a conținutului în fier al aliajului depus (tabelul 4). Agitarea are consecințe favorabile și în ceea ce privește omogenitatea compoziției în grosimea stratului depus.

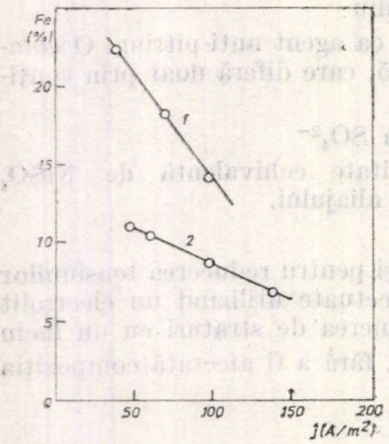


Fig. 3 — Dependența compoziției aliajului depus de densitatea de curent la depuneri pe catod de platină fără agitare (pH = 3, $T = 30°$, curba 1 — soluția nr. 1, iar curba 2 — soluția nr. 2 din tabelul 1)

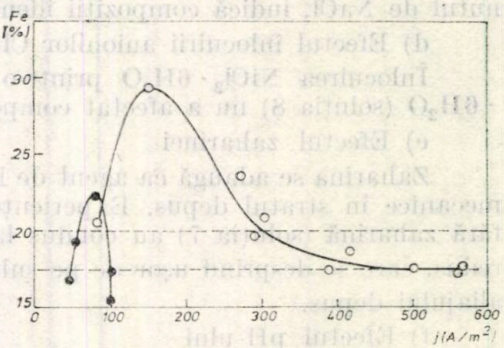


Fig. 4 — Dependența compoziției aliajului depus de densitatea de curent la depuneri pe sticlă metalizată, cu agitarea catodului (pH = 3, $T = 30°C$, soluția nr. 6 din tabelul 1)

Tabelul 4

Dependența compoziției aliajului depus de agitare (T = 30 °C)

Tipul depunerii	Soluția	j (A/m²)	pH	% Fe
fără agitare	3	80	3,00	11,1
cu agitarea catodului	3	80	3,00	29,8
fără agitare	4	84	1,65	6,1
cu agitarea catodului	4	84	1,65	21,3
cu agitarea soluției	4	84	1,65	23,5

3. Proprietăți magnetice

3.1 Probe izotrope

În tabelul 5 se prezintă valorile de inducție la saturație și de cîmp coercitiv pentru o serie de probe depuse în absența cîmpului magnetic și în diverse condiții de densitate de curent, compoziție de electrolit, durată de depunere (reflectată în grosimea stratului depus) sau tip de agitare. Au fost luate în considerare numai probe cu conținutul în fier cuprins între 14 și 25%. Astfel, probele depuse din soluția 6 la densități de curent ridicate au curbe de magnetizare tipice unui material feromagnetic „moale", cu inducția la saturație de 0,58—0,75 T și cîmpul coercitiv de 73—95 A/m. Grosimea probei nu afectează apreciabil proprietățile magnetice (probele a-c). De asemenea, atît timp cît conținutul în fier al aliajului depus se găsește în domeniul 18—23%, nici valoarea densității de curent nu modifică sensibil proprietățile magnetice. O scădere a inducției la saturație se constată la proba d, deși conținutul în fier este în domeniul optim, datorată creșterii pH-ului de la 1,65 la 3.

Tabelul 5

Proprietățile magnetice ale probelor izotrope de straturi subțiri Ni—Fe depuse la 30 °C

Proba	Soluția	j (A/m²)	pH	% Fe	B_s (T)	H_c (A/m)	grosimea (μm)
a	6	413	1,65	20,3	0,768	73,7	11,11
b	6	413	1,65	20,2	0,736	84,7	7,81
c	6	413	1,65	20,3	0,695	94,7	3,93
d	6	413	3,00	18,2	0,588	63,2	4,65
e	6	274	1,65	25,0	0,743	94,7	2,95
f	6	84	1,65	21,3	0,697	73,7	0,63
g*	6	84	1,65	23,5	0,679	94,7	0,73
h	5	80	3,00	18,2	0,712	105,3	2,79
i	5	100	3,00	14,4	0,366	421,0	3,87
j	5	47,5	3,00	16,5	0,391	315,8	3,03

* Depunerile s-au efectuat la toate probele cu agitarea catodului, cu excepția probei g unde s-a utilizat agitarea soluției.

Probele h-j, obținute prin depunere din soluția 5 cu o concentrație mai scăzută de Fe^{2+}, au caracteristici magnetice inferioare celor depuse din soluția 6. Astfel, proba h, cu conținutul în fier de 18,1% situat în domeniul optim, prezintă valori de B_s și H_c aproximativ egale cu cele ale probelor a-g, dar curba sa de magnetizare este distorsionată, indicînd obținerea unui strat magnetic compus. Distorsiuni de formă ale ciclului major de histerezis s-au observat și în cazul probelor h și i, cu diferența că, avînd valori scăzute de conținut în fier, aceste probe prezintă inducții la saturație mici și coercivități ridicate.

3.2 Probe anizotrope

Ciclul major de histerezis al acestor probe prezintă alura specifică curbelor de magnetizare după axa dificilă ale straturilor subțiri feromagnetice, indicînd astfel o puternică anizotropie uniaxială în plan, indusă prin depunerea în cîmp magnetic. Ca și în cazul probelor izotrope, se constată că probele depuse din soluția 5, cu o concentrație scăzută de ioni Fe^{2+}, și la densități mici de curent, au de regulă caracteristici magnetice inferioare celor depuse din soluția 6 la densități ridicate de curent. Atribuim acest fenomen unei neomogenități de compoziție în grosimea probei, favorizată de timpii de depunere lungi și de variația rapidă a compoziției aliajului la modificări mici ale densității de curent. Se observă totuși din tabelul 6 că proba avînd conținutul în fier de 22,1%, are magnetizația la saturație și cîmpul coercitiv comparabile cu probele depuse din soluția 6.

Probele de straturi subțiri Ni—Fe depuse utilizînd soluția 6 și densități de curent de 250—500 A/m² prezintă curbe de magnetizare liniare și anhisteretice, cu valori reduse de cîmp coercitiv și inducția la saturație ridicată (0,7—1,3 T). Aceste caracteristici indică, pe lîngă o permeabilitate magnetică după axa dificilă ridicată, micșorarea energiei magnetostatice în strat. Rezultă de aici că structura de domenii a probelor este carac-

Tabelul 6

Proprietăţile magnetice ale probelor anizotrope de straturi subţiri Ni—Fe depuse la 30 °C cu agitarea catodului

Soluţia	pH	j (A/m²)	% Fe	H_c (A/m)	H_K (A/m)	B_s (T)
5	3,00	60,1	13,0	136	525	0,26
5	3,00	72,5	16,1	84	—	0,26
5	3,00	80,7	20,0	105	—	0,38
5	3,00	87,7	22,1	42	316	1,36
6	3,00	171	25,5	84	—	0,77
6	3,00	241	24,1	104	—	0,85
6	3,00	295	21,8	99	247	0,89
6	3,00	322	20,7	148	247	0,78
6	3,00	393	17,8	123	464	0,70
6	3,00	450	18,1	184	—	0,43
6	3,00	565	18,0	153	618	0,50
6	1,00	300	35,0	148	322	0,77
6	1,50	300	18,6	173	396	0,95
6	2,00	300	17,6	160	297	1,11
6	3,50	300	29,2	148	310	0,67
6	3,94	300	36,8	148	247	0,70

terizată de un număr mic de pereţi, iar aria restrînsă a ciclului de histerezis indică pierderi mici în materialul magnetic.

Variaţia inducţiei la saturaţie a probelor anizotrope în funcţie de pH-ul soluţiei de electrolit se face după o curbă cu un maxim în jurul valorii pH = 2 (figura 5). Principala cauză a acestei variaţii o constituie modificarea conţinutului în fier al aliajului depus, putînd astfel corela datele din figura 5 cu cele din figura 2. S-au constatat totuşi diferenţe

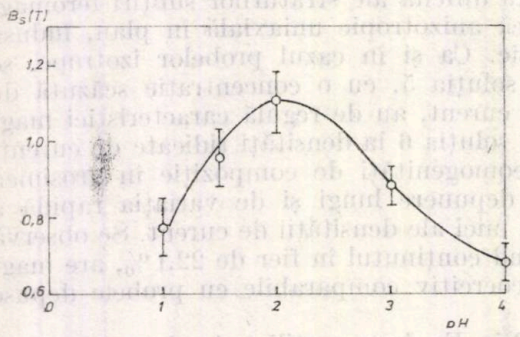


Fig. 5 — Dependenţa inducţiei la saturaţie de pH-ul băii de depunere (j = 300 A/m², T = 30 °C, depunere pe sticlă metalizată, cu agitarea catodului)

între valorile de magnetizaţie la saturaţie pentru probe cu conţinutul în fier situat în domeniul optim. Acest fenomen este vizibil şi în figura 6, unde maximul inducţiei la saturaţie apare la o densitate de curent de 300 A/m², dar probe cu compoziţia de 18—19 % Fe, depuse la densităţi

de 400—600 A/m², prezintă valori mici ale B_S : 0,43—0,70 T. Coroborînd aceste date cu variația cîmpului de anizotropie în funcție de densitatea de curent (figura 7), rezultă că depunerile efectuate la 300 A/m² sînt optime din punct de vedere al proprietăților magnetice. Într-adevăr, definind permeabilitatea magnetică relativă după axa dificilă a stratului subțire

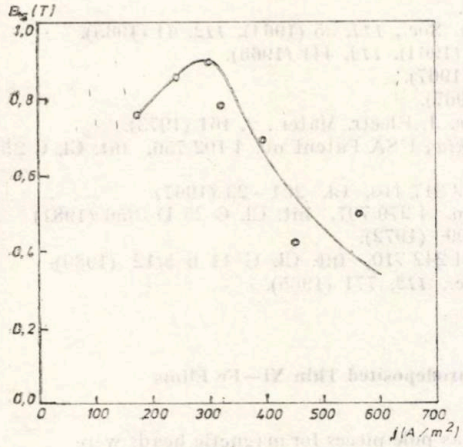


Fig. 6 — Dependența inducției la saturație de densitatea de curent la depuneri pe sticlă metalizată, cu agitarea catodului (pH = 3, T = 30 °C, soluția nr. 6 din tabelul 1)

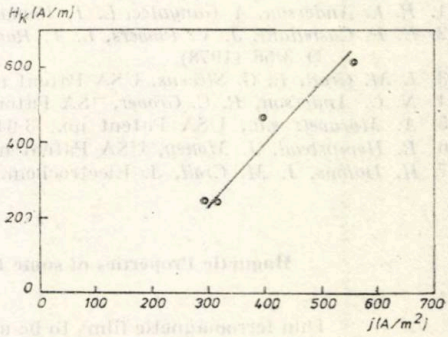


Fig. 7 — Dependența cîmpului de anizotropie de densitatea de curent la depuneri pe sticlă metalizată, cu agitarea catodului (pH = 3, T = 30 °C, soluția nr. 6 din tabelul 1)

ca $\mu_{nS} = B_S/\mu_0 H_K$, minimul cîmpului de anizotropie și maximul inducției la saturație obținute la densitatea de curent de 300 A/m² conduc la o valoare de aproximativ 3000 a permeabilității. Scăderea în continuare a densității de curent ar conduce la micșorarea cîmpului de anizotropie, dar valorile mai mici de inducție la saturație vor avea ca efect o reducere a permeabilității magnetice a stratului. Din experiența depunerilor în vid de straturi subțiri feromagnetice pentru piesele polare ale capetelor magnetice integrate s-a constatat că o permeabilitate magnetică relativă de 3000 permite realizarea de capete cu eficiență ridicată a operațiilor de scriere sau lectură.

Concluzii

Experiențele de depunere electrochimică în cîmp magnetic de straturi subțiri de Ni—Fe au arătat că această metodă permite obținerea de straturi feromagnetice policristaline utilizabile ca piese polare pentru capetele magnetice integrate. Întrebuințînd o baie de electroliză cu pH = 2 și un raport de 1/24,5 între concentrațiile ionilor de fier și nichel și o densitate de curent la depunere de 300 A/m² s-au obținut probe de strat feromagnetic puternic anizotrope, cu valori mici de cîmp coercitiv și valori mari de inducție la saturație. Permeabilitatea magnetică relativă după axa dificilă a acestor probe este de aproximativ 3000, garantînd o eficiență ridicată a circuitului magnetic al capetelor integrate.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Prutton*, „Thin ferromagnetic films", Butterworth, 1964.
2. *H. V. Venkatesetty*, J. Electrochem. Soc., *120*, 619 (1973).
3. *I. W. Wolf*, J. Electrochem. Soc., *108*, 959 (1961).
4. *I. W. Wolf*, Proc. Electroplaters' Soc., *44*, 121 (1957).
5. *H. V. Venkatesetty*, J. Electrochem. Soc., *117*, 403 (1970).
6. *R. Girard*, J. Appl. Phys., *38*, 1423 (1967).
7. *W. O. Freitag, J. S. Mathias*, J. Electrochem. Soc., *111*, 35 (1964), *112*, 64 (1965).
8. *W. O. Freitag*, J. Electrochem. Soc., *111*, 35 (1964), *113*, 441 (1966).
9. *J. M. Brownlow*, J. Appl., Phys. *38*, 1440 (1967).
10. *F. E. Luborsky*, J. Appl. Phys., *38*, 1445 (1967).
11. *R. L. Anderson, A. Gangulee, L. T. Romankiw*, J. Electr. Mater., *2*, 161 (1973).
12. *E. E. Castellani, J. V. Powers, L. T. Romankiw*, USA Patent no. 4 102 756, Int. Cl. C 25 D 3/56 (1978).
13. *I. M. Croll, R. G. Stevens*, USA Patent no. 3 317 410, Cl. 204—23 (1967).
14. *N. C. Anderson, R. C. Grover*, SA Patent no. 4 279 707, Int. Cl. C 25 D 3/56 (1981)
15. *A. Moravetz ş.a.*, USA Patent no. 3 649 509 (1972).
16. *R. Hempstead, J. Money*, USA Patent no. 4 242 710, Int. Cl. G 11 b 5/12 (1980).
17. *H. Dahms, I. M. Croll*, J. Electrochem. Soc., *112*, 771 (1965).

Magnetic Properties of some Electrodeposited Thin Ni—Fe Films

Thin ferromagnetic films to be used as pole pieces for magnetic heads were obtained by electrodeposition in magnetic field. The magnetic performances of these films (saturation inductivity, hard-axis coercivity and anisotropy field) strongly depend on the deposition parameters (bath composition, current density and pH). These parametrs were optimized in order to obtain strong anisotropy and high permeability films and, thus, high efficiency magnetic circuit of the head.

C.Z. : 620. 191 ; 620. 197.6.

STUDIU ASUPRA EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII ACIDE DETERMINATE DE CĂTRE NAFTENIL (ALCHIL) CIANAMINE ȘI SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU ALE ACESTORA (II)*

STELIANA CREȚU, I.ILIUȚĂ, MARIANA COTAR FRĂȚILĂ**

În lucrare se prezintă proprietățile inhibitoare de coroziune ale unor naftenil (alchil) cianamine și săruri cuaternare de amoniu ale acestora.

Se studiază relația structură-efect de inhibare în cazul coroziunii oțelului OLC-45 în acid clorhidric 15%, la diferite concentrații ale inhibitorului.

Într-o lucrare anterioară [1] a fost semnalată necesitatea unui studiu amplu asupra proprietăților de utilizare și a efectelor inhibitoare de coroziune, determinate de către tenside cationice pe bază de amine naftenice și săruri cuaternare de amoniu ale acestora, produse sintetizate de către autori din materii prime indigene [2, 3].

Prezentăm un studiu comparativ asupra eficienței de inhibare a coroziunii acide determinate de naftenil (alchil) cianamine și săruri cuaternare de amoniu ale acestora, cît și influența structurii tensidei asupra efectului inhibitor de coroziune.

În scopul diversificării inhibitorilor de coroziune și a creșterii eficienței acestora paralel cu conferirea altor proprietăți, naftenil (alchie) aminele au fost transformate în cianaminele corespunzătoare și apoi în săruri cuaternare de amoniu. Sărurile cuaternare de amoniu ale ciannaftenil (alchil) aminelor sînt substanțe solubile în apă atît în zona premicelară ($C \leqslant C_{CM}$) cît și în cea micelară ($C \geqslant C_{CM}$), prezintă conductibilitate specifică mare, tensiuni superficiale scăzute în domeniul C_{CM}(22—25 dyn/cm), efecte antistatice etc [4, 5].

Efectele inhibitoare de coroziune acidă (HCl 15 %) cu o eficiență de 99 % la concentrații sub concentrația de utilizare a inhibitorilor de coroziune clasici, lărgesc domeniile de utilizare a acestor tenside și fac posibilă implementarea lor rapidă în diferite domenii ale economiei naționale : industria textilă, metalurgică, extractivă (în domeniul extracției țițeiului) etc.

În lucrarea de față, se prezintă comportarea a trei tipuri de săruri cuaternare de amoniu ale cianaminelor față de materiile prime din care derivă, influența radicalilor naftenil (M = 184—368), respectiv alchil ($C_{12}H_{25}$) cît și a substituentului (X) de la atomul de azot cuaternar introdus prin reacția de cuaternizare, asupra eficienței de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 15 %).

---

* (I) apărut în Buletin IPB XLIV, 2, 1982, p. 47-

** Conf. dr. ing., catedra Tehnologie industrială, ASE ; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie și tehnologie organică ; Ing., Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea.

Partea experimentală

Determinarea efectului inhibitor de coroziune s-a realizat în mediu de HCl 15 % pe eșantioane metalice (OLC 45), la temperatura de 24±1°C, prin metoda volumetrică de măsurare a volumului de hidrogen degajat în timpul procesului de coroziune conform reacției:

$$Fe + 2\ HCl = FeCl_2 + H_2$$

Metoda volumetrică trebuie să se realizeze în condiții izoterme și izobare și prezintă avantajul unei posibilități directe de exprimare a vitezei de coroziune fără a fi necesară scoaterea probei din mediul coroziv pe tot parcursul testărilor.

Inhibitorii de coroziune, sărurile cuaternare de amoniu ale naftenil (alchil) cianaminelor cu structuri conform tabelului 1 și respectiv cianaminele (tabel 2) au fost testați la concentrații de 10...800 ppm, respectiv 300 ... 800 ppm.

Efectul inhibitor de coroziune a fost determinat cu ajutorul unor eșantioane — cilindri de OLC 45 cu $\varphi = 3$ mm și înălțimea de 100 mm, cufundați în soluția de HCl 15 %, în care s-a solubilizat inhibitorul de coroziune la diferite concentrații. Volumul de hidrogen degajat, ca urmare a procesului de coroziune, a fost colectat într-o eprubetă gradată cufundată în soluție. Testele s-au efectuat în duplicat. Înainte de desfășurarea testării cilindrii de oțel au fost decapați în soluție de HCl conc, timp de 1 min., după care au fost spălați cu apă, acetonă și uscați în etuvă pînă la masă constantă. Probele metalice astfel pregătite au fost păstrate în exicator.

Se calculează volumul de hidrogen (V_0) pentru condiții normale P_0, T_0 ($P_0 = 760$ torri și $T_0 = 273$ K); apoi se calculează masa de metal dizolvată, corespunzătoare volumului de hidrogen degajat cu relația:

$$G = \frac{V_0\ 56}{22{,}4} \quad (g)$$

Viteza de coroziune se calculează cu relația:

$$v = \frac{G}{S \cdot t} \quad (g/m^2\ h),$$

iar indicele de penetrație, cu relația următoare:

$$p = \frac{v \cdot 8760}{1000 \cdot \rho} \quad (mm/an),$$

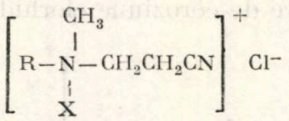
unde pentru OLC 45 densitatea $\rho = 7{,}86$ g/cm^3.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 este prezentată eficiența (E %) de inhibare a coroziunii acide (HCl 15 %), pentru sărurile cuaternare de amoniu testate, determinată prin metoda volumului de hidrogen pe baza graficelor din figurile 1—9 conform metodologiei indicate în lucrarea noastră anterioară [1].

Tabelul 1

Eficiența inhibării coroziunii acide (HCl 15 %) determinată de săruri cuaternare de amoniu cu formula:



Nr. crt.	R	X	E % la concentrație (ppm)						
			10	30	60	100	300	500	800
1	M = 184	$-CH_2CH_2Cl$	54,76	67,29	78,42	84,99	99,43	99,04	99,19
2	M = 368	„	79,81	80,55	81,20	94,90	97,42	97,68	98,2
3	$CH_3(CH_2)_{11}$	„	75,74	79,27	90,47	93,82	99,16	99,50	99,8
4	M = 184	$-CH_2COOH$	65,81	67,48	69,98	73,32	79,15	89,19	96,84
5	M = 368	„	89,39	90,01	90,39	93,49	49,19	94,29	94,3
6	$CH_3(CH)_{11}$	„	91,28	—	92,71	98,57	99,14	99,28	99,64
7	M = 184		81,82	—	81,99	82,29	90,66	96,99	97,83
8	M = 368	$-CH_2COO-$	80,32	—	82,82	87,66	97,80	98,83	95,99
9	$CH_3(CH_2)_{11}$	$-(C_2H_4O)_nH$	72,48	—	75,99	94,99	99,49	93,99	93,87

— Determinări prin metoda volumului de hidrogen degajat timp de 720 ore.
— n = rest de polietilenglicol cu $\overline{M}$ = 600.
— M = 184, 368, radical naftenil cu $\overline{M}$ = 184, respectiv 368.

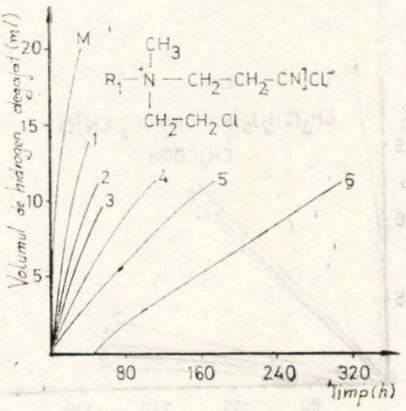


Fig. 1 — Puterea de inhibare a coroziunii la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500, pentru clorură de naftenil (184) metil clor-etilen propionitrilamoniu

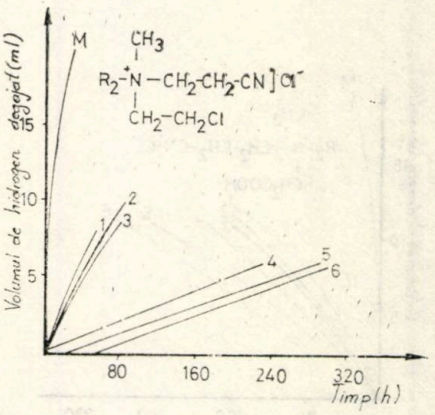


Fig. 2 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500, clorură de naftenil (M = 368. metil cloretilen propionitril amoniu)

Pe baza datelor experimentale se poate afirma faptul că sărurile cuaternare ale cianaminelor sînt inhibitori de coroziune acidă (HCl 15 %) de la concentrații de 10 ppm — 30 ppm. cu eficiență maximă între 100... 300 ppm., concentrație după care valoarea E % rămîne aproape constantă la valori cuprinse între 83—99 %, în funcție de structură. Excepție face clorura de naftenil (M = 184) metil carboximetilen propionitril amo-

niu (fig 4), caz în care valorile $E\ \% = f\ (c)$ sînt crescătoare dar mai mici decît în celelalte cazuri; eficiența maximă se obține la 800 ppm., (fig. 11).

Sărurile cuaternare de alchil (naftenil) metil propionitril amoniu prezintă efecte inhibitoare de coroziune clorhidrică (HCl 15 %) superioare

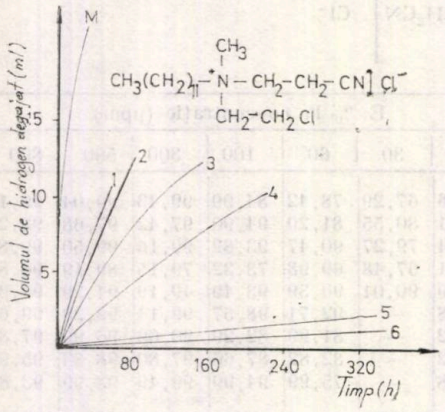


Fig. 3 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; pentru clorură de dodecil (lauril) metil cloretilen propionitril amoniu.

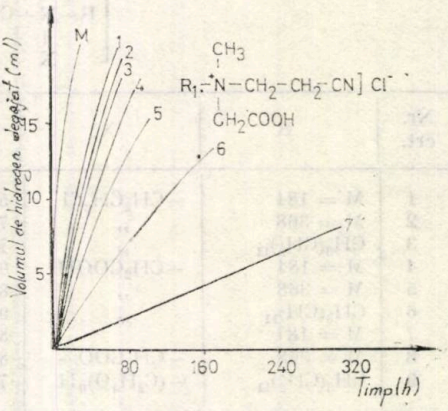


Fig. 4 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrația (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; 7—800 pentru clorură de naftenil (M = =184) metil carboximetilen propionitril amoniu.

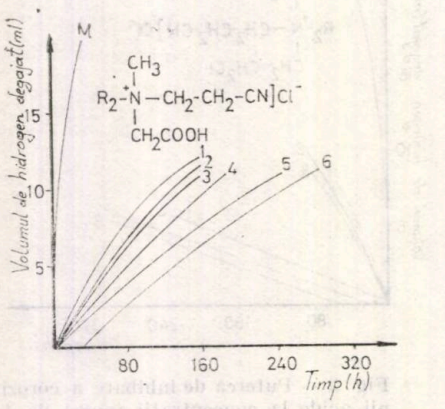


Fig. 5 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; pentru clorură de naftenil (M=368) metil carboximetilen propionitril amoniu

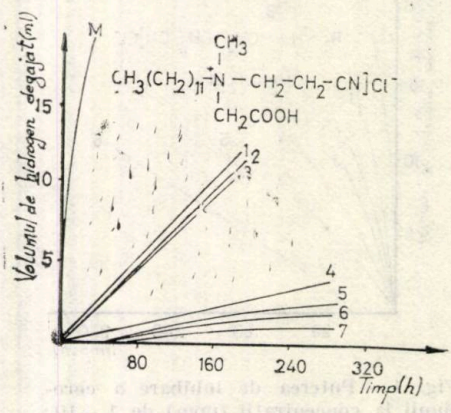


Fig. 6 — Puterea de inhibare a coroziunii la concentrații (ppm) de 1—10; 2—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; 7—800 pentru clorură de dodecil metil carboximetilen propionitril amoniu

față de alchil (naftenil) amine [1] respectiv față de alchil (naftenil) cianaminele din care provin (tabel 2).

Pentru a se realiza efectul de inhibare al coroziunii inhibitorul trebuie să se fixeze deosebit de bine pe suprafața metalului formînd un strat impermeabil față de acțiunea mediului înconjurător. Efectul inhibitor de

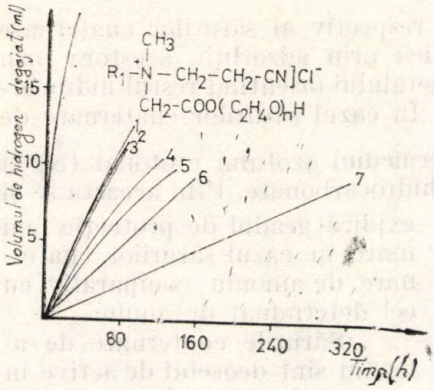


Fig. 7 — Puterea de inhibare a coroziunii la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; 7—800 pentru clorură de naftenil (M = 184) metil acetat de polietilenglicol (M=600) propionitril amoniu.

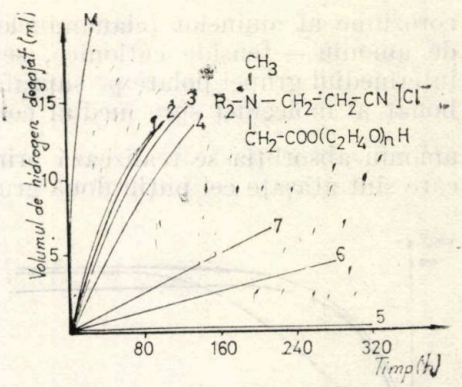


Fig. 8 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—100; 5—300; 6—500; 7—800; pentru clorură de naftenil (M = =368) metil acetat de polietilenglicol (M = 600) propionitril amoniu

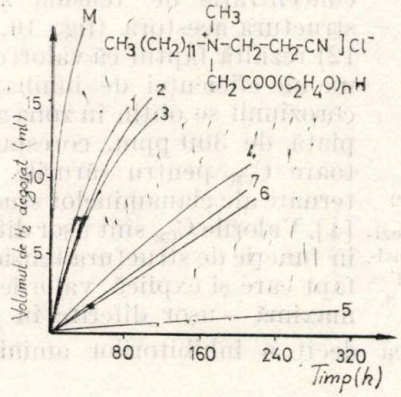


Fig. 9 — Puterea de inhibare a coroziunii acide la concentrații (ppm) de 1—10; 2—30; 3—50; 4—00; 5—300; 6—500; 7—800; pentru clorură de dodecil metil acetat de polietilenglicol (M = 600) propionitril amoniu

Tabelul 2

Eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice determinate de cianaminele metilate cu formula :

Nr. crt.	R	E % la concentrația (ppm)		
		300	500	800
1	M = 184	70,2	75,48	89,81
2	M = 368	80,2	85,23	88,35
3	$CH_3(CH_2)_{11}-$	85,5	90,25	92,41

1 $R_1-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_2CH_2CN$

2 $R_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_2CH_2CN$

3 $CH_3-(CH_2)_{11}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_2CH_2CN$

coroziune al aminelor (cianaminelor) și respectiv al sărurilor cuaternare de amoniu — tenside cationice, se explică prin adsorbția acestora prin intermediul grupei polare pe suprafața metalului orientînd restul hidrocarbonat al moleculei spre mediul coroziv. În cazul sărurilor cuaternare de amoniu absorbția se realizează prin intermediul azotului protonat ($\overset{+}{N}$) la care sînt atașate cel puțin două grupări hidrocarbonate. Prin aceasta se și explică gradul de protecție mai mare în cazul sărurilor cuaternare de amoniu comparativ cu cel determinat de amine.

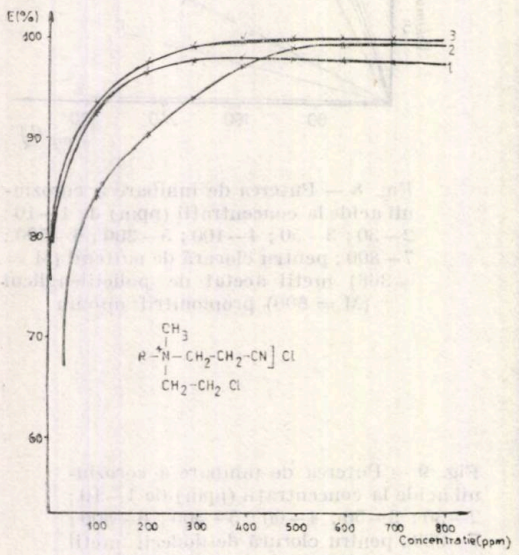


Fig. 10 — Variația eficienței de inhibare a coroziunii în funcție de concentrația și structura tensidei: R = naftenil (M = 368) — curba 1; (M = = 184) — curba 2; alchil — dodecil — curba 3.

Sărurile cuaternare de amoniu sînt deosebit de active în ceea ce privește unele proprietăți tensioactive și coloidale în zona C_{CM} [4, 5] care marchează apariția micelelor coloidale.

Din analiza alurii curbelor de dependență E % funcție de concentrație de tensidă și de structura acestora (fig. 10, 11, 12) rezultă faptul că valori optime ale eficienței de inhibare a coroziunii se obțin în zona apropiată de 300 ppm., corespunzătoare C_{CM} pentru sărurile cuaternare ale cianaminelor studiate [4]. Valorile C_{CM} sînt ușor diferite în funcție de structura tensidelor fapt care și explică valorile E% maximă — ușor diferite în jurul zonei 300 ppm., concentrație mai mică decît a inhibitorilor aminici — clasici.

Analizînd comparativ cele trei tipuri de săruri cuaternare de amoniu ale cianaminelor rezultă faptul că E% maximă (99,1—99,8 %) prezintă la concentrații de peste 300 ppm, clorurile de (R) metil cloretilen propionitril amoniu, indiferent de structura radicalului R.

O comportare deosebit de bună ca inhibitor de coroziune clorhidrică o prezintă clorura de metil dodecil carboximetilenpropionitril amoniu care chiar la o concentrație de 10 ppm. manifestă o E% de 91,28 %, mai mare decît toate celelalte săruri cuaternare de amoniu ale cianaminelor la concentrații similare. De altfel acest compus poate fi utilizat în calitate de inhibitor de coroziune în domeniul de concentrații cuprins între 10—300 ppm., cu E% = 91,28 ...99,14 %.

Analizînd influența radicalului hidrocarbonat (naftenil) respectiv alchil — dodecil, rezultă următoarele:

— radicalul naftenil M = 184 determină o E % mai scăzută decît în cazul celorlalți radicali pînă la concentrația de 300 ppm și în cazul clorurii de naftenil metil carboximetilen propionitril amoniu pînă la 800 ppm.;

între 300 și 800 ppm eficiența este comparabilă cu a celorlalte săruri cuaternare de amoniu,

— considerăm că radicalul alchil — dodecil, care prezintă o structură unitară comparativ cu radicalii naftenil, asigură o eficiență comparabilă

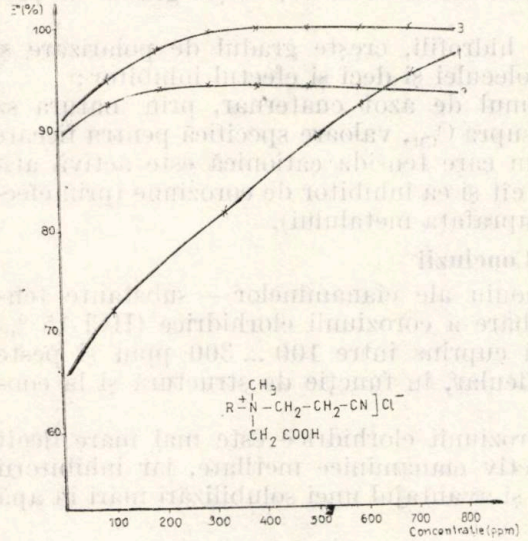


Fig. 11 — Variația eficienței de inhibare a coroziunii în funcție de concentrație și structura tensidei: R = naftenil (M = = 184) — curba 1; (= = 368) — curba 2; alchil-dodecil — curba 3

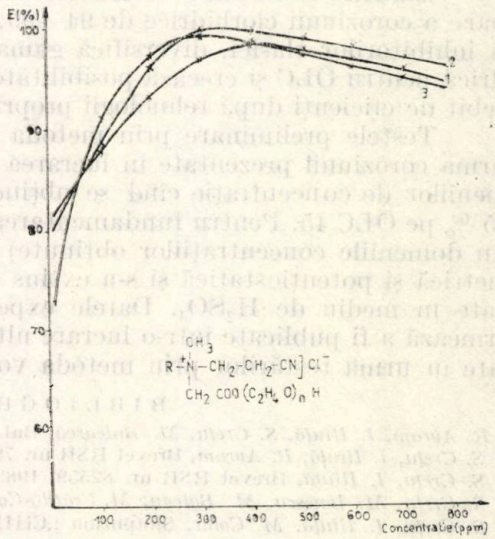


Fig. 12 — Variația eficienței de inhibare a coroziunii în funcție de concentrația și structura tensidei: R = naftenil (M = = 184) — curba 1; (M = 368) — curba 2; alchil — dodecil — curba — 3

în cazul tuturor sărurilor cuaternare de amoniu ale cianaminelor, la concentrații mai scăzute de tensidă,

— sărurile cuaternare ale cianaminelor în care substituentul de la atomul de azot provine de la acetat de polietilenglicol ($\overline{M}$ = 600) influența structurii radicalului R, este mai atenuată chiar la concentrații mici de tensidă, efectul fiind compensat de substituentul introdus la azotul cuaternar: — $CH_2COO\ (C_2H_4O)_n$.

În ceea ce privește influența substituentului de la atomul de azot cuaternar (X) asupra comportării tensidelor analizate în calitate de inhibitori de coroziune considerăm următoarele:

— în cazul unui substituent hidrofob ca — CH_2CH_2Cl, crește stratul care se adsoarbe cu orientare către mediul corosiv, crește gradul de protecție și implicit E %;

— în cazul substituenților hidrofili, crește gradul de polarizare și respectiv de polarizabilitate a moleculei și deci și efectul inhibitor;

— substituentul de la atomul de azot cuaternar, prin natura sa determină o anumită influență asupra C_{CM}, valoare specifică pentru fiecare tensidă și implicit și domeniul în care tensida cationică este activă atît ca substanță activă de suprafață cît și ca inhibitor de coroziune (prin efectul de adsorbție diferențiat pe suprafața metalului).

Concluzii

Sărurile cuaternare de amoniu ale cianaminelor — substanțe tensioactive prezintă efecte de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 15 %) într-un domeniu de concentrații cuprins între 100 ... 300 ppm și peste aceste concentrații; în mod particular, în funcție de structură și la concentrații de 10—30 ppm.

Eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice este mai mare decît în cazul materiilor prime, respectiv cianaminice metilate, iar inhibitorii de tip săruri cuaternare prezintă și avantajul unei solubilizări mari în apă sau în mediile testate.

Sărurile cuaternare de amoniu ale cianaminelor cu eficiență de inhibare a coroziunii clorhidrice de 94—99,9 %, la concentrații mai mici decît a inhibitorilor clasici, diversifică gama de inhibitori de coroziune clorhidrică pentru OLC și creează posibilitatea obținerii unor noi inhibitori deosebit de eficienți după tehnologii proprii, cu materii prime din țară.

Testele preliminare prin metoda volumului de hidrogen degajat în urma coroziunii prezentate în lucrarea de față, au servit la stabilirea domeniilor de concentrație cînd se obține E% maximă în mediu de HCL 15 % pe OLC 45. Pentru fundamentarea datelor obținute astfel, s-au făcut (în domeniile concentrațiilor obținute) determinări și prin metoda gravimetrică și potențiostatică și s-a extins studiul și asupra efectelor determinate în mediu de H_2SO_4. Datele experimentale obținutte pe aceste căi urmează a fi publicate într-o lucrare ulterioară și concordă cu cele prezentate în urma testărilor prin metoda volumului de hidrogen.

BIBLIOGRAFIE

1 *R. Avram, I. Iliuță, S. Crețu, M. Bulearcă*, Bul. IPB XLIV, 2, 1982, p. 47—54.
2. *S. Crețu, I. Iliuță, R. Avram*, Brevet RSR nr. 79776, 1982 și nr. 82557, 1983
3. *S. Crețu, I. Iliuță*, Brevet RSR nr. 82559, 1983, nr. 85561, 1984.
4. *S. Crețu, M. Ionescu, M. Balcan, M. Frățilă-Cotar*, Rev. Chimie 36, nr. 2, 1985, p. 107—111.
5. *S. Crețu, I. Iliuță, M. Cotar*, Simpozion „CHIMIA COLOIZILOR ȘI SUPRAFEȚELOR„ 13—14 mai 1983, SII, nr. 11.
6. *S. Crețu, M. Trifan, R. Avram*, Metalurgia, 36, nr. 7, 1984, p. 363.

Studios on Protection Efficiency of Some Naphthenic Amines and Their Quaternary Salts, During Acid Corrosion

In the present work, the inhibition properties of naphtenyl (alkyl) cyanamines and their quaternary salts are discussed.

The relationship structure inhibition effect has been studied over a wide range of inhibitor concentrations, during the acid (HCL 15%) corrosion of steel (OLC-45).

C. Z.: 621. 384. 8

INTENSITĂȚILE INTEGRATE ALE BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN IR ȘI CORELAREA LOR CU PARAMETRII STRUCTURALI ȘI CINETICI. APLICAȚIE LA DERIVAȚI AI BENZAMIDEI

CRISTINA MANDRAVEL, A. POPESCU *

În lucrare se analizează posibilitatea corelării intensităților IR integrate cu unii parametri structurali și cinetici în scopul evaluării interacțiilor electronice, într-o serie de compuși organici, derivați de la benzamidă.

Introducere

O problemă de actualitate în spectroscopia moleculară este posibilitatea corelării intensităților integrate ale benzilor de absorbție în IR, aparținînd unor compuși înrudiți, de interacțiile electronice ale substituenților cu scheletul de bază al moleculei [1—3].

Considerații teoretice

Intensitatea integrată A este o măsură a intensității totale a benzii fiind definită pentru soluțiile substanței absorbante prin relația:

$$A = \frac{1}{c \cdot l} \int_{\text{bandă}} \ln \frac{I_0}{I} \, d\tilde{\nu} \qquad (1)$$

unde I_0, I intensitatea radiației monocromatice înainte și după trecerea prin soluție; l — lungimea cuvei (cm); c — concentrația soluției (mol/l).

Rezultă dimensiunile lui A ($1 \cdot mol^{-1} cm^2$) [4]. În practică, mărimea măsurată este intensitatea aparentă dată de relația:

$$B = \frac{1}{cl} \int \left(\ln \frac{T_0}{T} \right) d\tilde{\nu} \qquad (2)$$

* Conf. dr. chimist, catedra Chimie fizică și tehnologie electrochimică; Profesor, liceul Industrial Nr. 6 Tîrgoviște.

unde T_0, T sînt procentele de transmisie pentru referință și probă, măsurate la aceeași lungime de undă, după principiul spectrofotometrelor cu dublu fascicul și compensare optică.

Din studiul variației raportului intensității reale și a celei aparente în funcție de raportul între lărgimea fantei spectrofotometrului (S) și semilărgimea benzii ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$) se constată că pentru valori ale ultimului sub 0,5 diferența între mărimile A și B nu depășește 3%.

Pe de altă parte forma unei benzi de absorbție este descrisă printr-o ecuație de tip Lorentz [4].

$$\ln I_0/I = \frac{a}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + b^2} \tag{3}$$

unde ν_0 — frecvența centrului benzii; a, b constante caracteristice substanței. Din combinarea relației (1) cu relația (3) după metoda integrării directe* rezultă :

$$A = \frac{l}{c \cdot l} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + b^2} \mathrm{d}\tilde{\nu} = \frac{l}{cl} \cdot \frac{\pi a}{b} \tag{4}$$

care poate fi scrisă pe baza relațiilor care determină intensitatea benzii $\ln (I_0/I)$ și semilărgimea benzii ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$) sub forma :

$$A = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{l}{cl} \ln (I_0/I) \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \tag{5}$$

Pentru forma aparentă a benzii, ecuația (4) se retranscrie astfel :

$$A = \frac{K}{cl} \ln (T_0/T) \tag{6}$$

unde $K = (\pi/2) \dfrac{\ln (I_0/I)}{\ln (T_0/T)}$

Termenul K diferă de $\pi_{1/2}$ prin mai mult de 5% numai pentru valori ale raportului $S/\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ mai mari de 0,5 și numai pentru benzi de absorbție foarte puternice sau foarte slabe. Benzile de absorbție, în domeniul de absorbție optim al spectrofotometrului utilizat, conduc la diferențe ale termenului K față de $\pi/2$ care sînt situate în jur de 1% pentru toate valorile raportului $S/\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ mai mici de 0.5.

Dintre diferitele metode de extrapolare ale intensității integrate aparente pentru obținerea intensității integrate reale, se preferă metoda Bourgin extinsă [5] care conduce la o dependență liniară $A = f(c)$, condiție în care se ia valoarea A pentru $cl \to 0$, deoarece este independentă de puterea de rezoluție a aparatului folosit.

---

* $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + b^2} \mathrm{d}\tilde{\nu} = \frac{a}{b} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{b} \right]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{a}{b} [2 \operatorname{arc\,tg} \infty] = \frac{a\pi}{b}$

Intensitatea integrată reală este corelabilă conform teoriei spectrelor de vibrație ale moleculelor poliatomice [6, 7] cu o caracteristică de structură electronică a moleculei, variația momentului de dipol în raport cu coordonata normală :

$$A = \frac{N_A}{3C^2 \ln 10} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \tag{7}$$

Înlocuind valorile numărului lui Avogadro N_A, vitezei luminii C (3.10^{10}cm/s) și variației momentului de dipol în raport cu coordonata normală, exprimată în Debye/A°, se obține :

$$A = 304 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \ (1\text{mol}^{-1}\,\text{cm}^{-2}) \tag{8}$$

Modurile de vibrație de tip valențial, aparținînd anumitor legături ca de exemplu C—H, N—H, C=N, C=O, dau naștere în spectrul IR unor benzi de absorbție cu poziție puțin schimbată de la un compus la altul, într-o serie de compuși înrudiți [4]. Aceste benzi pot fi folosite drept benzi de analiză. Prin compararea intensităților integrate ale benzii de analiză într-o serie de compuși organici se pot evalua interacțiile electronice datorate diverșilor substituenți [1].

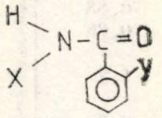
Din reprezentarea :

$$A = f(\sigma)^2 \tag{9}$$

valoarea constantei de substituent σ se poate determina spectrofotometric din măsurători de intensități IR integrate [6, 7]. Cunoscînd constanta de substituent și forma concretă a ecuației (9) pentru seria de compuși organici înrudiți este valabil și raționamentul invers, adică se poate determina intensitatea integrată a benzilor de absorbție pentru reprezentanții seriei dificil de obținut sau manipulat experimental. O metodă de calcul a constantei de substituent, bazată pe considerente de ordin structural folosește rezultatele calculelor de orbitale moleculare Huckel, această metodă putînd fi aplicată cu ușurință doar în studiul sistemelor simple [6, 7]. Valoarea lui σ se poate determina experimental pe cale cinetică din compararea constantelor de viteză pentru reacțiile de hidroliză acidă sau bazică în seria de compuși (v. ecuațiile Hammet și Taft [2].)

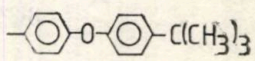
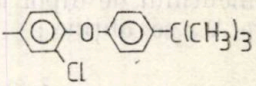
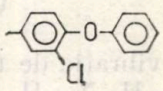
Am căutat să aplicăm aceste considerații în studiul spectrelor IR a unor derivați de benzamidă, substanțe cu activitate fiziologică potențială care necesită o caracterizare fizico-chimică amănunțită.

Substanțele cercetate corespund următoarei formule structurale :



și sînt ordonate în tabelul 1 după natura substituenților X și Y.

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea substanței	Substituent X	Substituent Y
1	benzamidă	H	H
2	NCl, 3,4-tert butil difenil eter benzamida		H
3	NCl, 3,4'-tert butil difenileter ortohidroxi benzamida		OH
4	NCl, 3-difenil eter ortohidroxi benzamida		OH

Rezultate și discuții

În tabelul 2 se dau valorile numerelor de undă corespunzătoare maximelor benzilor de absorbție pentru care s-au obținut intensitățile IR integrate în aceleași condiții ($c = 0{,}01$ mol/l și $l = 0{,}06$ cm), suprafața obținută pentru benzile de absorbție, precum și atribuirile acestor benzi diferitelor moduri de vibrație, conform indicațiilor din literatură [4, 8].

Tabelul 2

Poziția benzilor de absorbție, suprafața și atribuirile

Compus	$\tilde{\nu}$max (cm^{-1})	Suprafața benzii (cm^2)	Atribuiri
1	3338	1,1	νNH asimetric
	3145	1,0	νNH simetric
	2909	0,6	νCar—H
	1690	2,1	νC=0 (amidă I)
2	3470	0,4	νNH asimetric
	2975	1,6	νCar—H
	1690	2,9	νC=0 (amida I)
	1587	2,0	νamida II
3	3477	0,6	νNH asim
	3065	—	νCH
	2978	1,9	νCar—H
	1660	2,3	νC=0
	1600	3,2	νamidă II
4	3625	0,88	νOH asociat
	3440	0,88	ν NH asim
	3028	—	νCH
	3961	1,2	νCar—H
	2870	—	νCar—H substituit
	1658	3,9	νC=0
	1583	6,8	νamidă I

Din observarea acestor date, cuprinse în tabelul 1, se constată că rezultatele obținute de noi pentru substanța 1, benzamida, sînt în acord cu informațiile din [9] și anume confirmă faptul că pentru acest compus apar în spectrul IR două benzi corespunzătoare $\nu_{NH}asim$ și $\nu_{NH}sim$ ca și faptul că banda amidă apare la 1690 cm^{-1} în soluție de Cl_4C. În compușii 2—4 pentru care am continuat studiul spectral în IR, inițiat în [10], sub aspect cantitativ, am observat o singură bandă corespunzătoare modului de vibrație $\nu_{NH}asim$. După deplasarea poziției maximului benzii corespunzătoare modului $\nu_{NH}asim$ spre numere de undă mai mari se poate conchide, în acord cu unele considerații menționate în [8], că acești compuși apar sub forma trans. Nu au fost prelucrate benzile de absorbție, obținute la numere de undă mai mici decît banda amidă II, deoarece în domeniul respectiv, la grosimea de strat utilizată, absoarbe și tetraclorura de carbon. Deoarece banda corespunzătoare vibrației $\nu_{C=O}$, numită în literatură banda amidă I, îndeplinește condițiile cerute pentru o bandă de analiză, am reținut în continuare numai datele privitoare la această bandă.

Pentru studiul comparativ al compușilor pot fi folosite și intensitățile integrate aparente, măsurate în aceleași condiții pentru toți compușii.

Folosind calculele de orbitali moleculari Huckel pentru compușii respectivi, luînd parametrii de calcul conform tabelului 3, se obțin datele listate în tabelul 4 (coloanele 4, 5, 6 sînt date după o lucrare anterioară [10], iar coloanele 2, 3, 7, 8 reprezintă date noi.)

Tabelul 3

Parametri utilizați în calculul HMO

Element X	Integrala coulombiană h_X	Integrala de rezonanță h_{C-X}
o (din gruparea C=O amidică)	1,0	0,8
o (din gruparea fenol)	1,5	0,5
o (din gruparea eter)	1,5	0,5
Cl (din poziția 3 din difenileter)	2,2	0,9
C (din poziția 5 difenileter)	−0,3	0
N :	1,5	0,8 (în benzamidă)

Tabelul 4

Corelarea datelor spectrale cu densitățile electronice, ordinele de legătură

Compus	C=O (cm^{-1})	A ($1\ mol^{-1}\ cm^{-2}$)	q_O	p_{CO}	q_N	p_{CN}	$(\partial\mu/\partial Q_t)$
1	1690	3500	1,59378	0,6513	1,6100	0,6274	107,16
2	1690	4836	1,37893	0,8588	1,8494	0,3028	125,16
3	1655	3833	1,51085	0,7467	1,8222	0,2680	109,67
4	1658	6500	1,38218	0,8568	1,8494	0,3022	146,04

Pentru a evidenția modul de evaluare a interacțiilor electronice pe baza corelării cu intensitățile IR integrate vom face următoarele observații. În compusul 2 care diferă de benzamidă prin substituentul polarizabil X se observă că poziția maximului benzii ν_{OH} este aceeași ca în compusul de referință, în timp ce intensitatea integrată a benzii se mărește în concordanță cu variația densității de sarcină pe atomii de oxigen și de azot și a ordinelor de legătură.

La compusul 3, în care în configurația benzamidei sînt prezenți un substituent X (de același volum ca în compusul 2) dar și substituentul Y (hidroxil), din contră se observă o variație semnificativă a poziției maximului benzii în raport cu benzamida, pe cînd intensitatea integrată este puțin diferită față de benzamidă.

Reapar, de asemenea, valori ale densității de sarcină pe oxigenul amidic și ale ordinului de legătură p_{CO} care tind spre cele din benzamidă, densitatea de sarcină pe azotul amidic și ordinele de legătură p_{CN} fiind net diferențiate. În cazul acestui compus apare posibilitatea formării unei legături de hidrogen intramoleculare care solicită oxigenul amidic și oxigenul fenolic, dar în spectre banda corespunzătoare ν_{OH} asociat, situată în domeniul 3700—3600 cm^{-1} cu aspect difuz, nu are intensitatea integrabilă în condițiile de lucru. La compusul 4, unde substituentul X este 3 Cl-difenil-eterul (cu un efect polarizant mai redus) decît în compușii 2, 3), iar substituentul Y este OH (identic cu substituentul Y al combinației 3), se observă apariția benzii de absorbție corespunzătoare ν_{OH} asociat prin legături de hidrogen intramoleculare, micșorarea sensibilă a numărului de undă al benzii de analiză în raport cu benzamida. Această variație este asociată cu modificarea corespunzătoare a densităților de sarcină și a ordinelor de legătură. Prezența punții de hidrogen intramoleculare este cauza celei mai reduse solubilități în Cl_4C a compusului 4 (fapt semnalat ca dificultate în partea experimentală) în concordanță cu proprietățile compușilor în care apar astfel de legături. Rădăcina patrată a intensității integrate a benzii dă măsura variației momentului de dipol, cu coordonata normală, așa cum reiese din ecuația (8).

Se observă că cea mai mare valoare a mărimii $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)$ apare la compusul 4 din seria studiată, în concordanță cu complexitatea structurală deosebită a acestuia.

Parte experimentală

Spectrele substanțelor studiate s-au obținut în soluții utilizînd ca solvent Cl_4C anhidrizată. Determinările pe un domeniu larg de concentrații au fost limitate pe de o parte de solubilitatea redusă a substanțelor respective în Cl_4C, pe de altă parte, de precizia măsurătorilor spectrale.

Spectrele au fost înregistrate cu spectrofotometrul IR 71 Carl Zeiss Jena (în domeniul 4000—650 cm^{-1}) la care, pentru a obține un raport $S/\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 0{,}5$, este necesar ca absorbția benzii de analiză să fie cuprinsă între 20—60%. Acest lucru s-a realizat printr-o serie de încercări stabilind grosimea stratului de soluție de 0,06 cm în cuve nedemontabile de

NaCl. Absorbția solventului a fost compensată în fasciculul de referință avînd o linie de bază regulată pînă la 1550 cm^{-1} de unde apar benzile de absorbție ale Cl_4C în cuvele de grosimea amintită. Din cauza solubilității reduse a seriei de compuși numai în cazul compusului 3 s-a putut aplica, lucrînd la trei concentrații, metoda de extrapolare Bourgin extinsă pentru determinarea intensității integrate reale, care este egală cu 38841 $mol^{-1}cm^2$. Ariile benzilor de absorbție au fost obținute utilizînd integratorul K 201 cuplat la IR 71. Parametrii aleși pentru lucrul cuplat al celor două instrumente sînt :

Spectrofotometrul IR 71

— etalarea scării : 100 cm^{-1}/cm în domeniul 4000—2000 cm^{-1}
50 cm^{-1}/cm în domeniul 2000—650 cm^{-1}
— programul de fantă : 2,5 (corespunde condiției ca raportul $S/\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 0{,}5$)
— amplificarea : 3
— timpul de înregistrare al spectrului 4,4 minute
— constanta de timp : 2

Integrator K 201

— domeniu odB pentru înregistrarea absorbanței
— viteza de rulare a hîrtiei 5s/cm

BIBLIOGRAFIE

1. *J. N. Angelli, J. Chouteau, M. Guiliano, E. Mille*, Spectrochimia Acta, 37 A, 11, 973, (1981)
2. *I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, E. Segal, T. Oncescu*, Introducere în Chimia Fizică, Ed Academiei R.S.R. vol. I. 2, II.2, 1981, p. 657,668.
3. *J. Movcillo*, Infrared intensities and solvent effects, XVI EUCMOS 1983.
4. *N. B. Colthup, L. H. Daly, St. E. Wiberley*, Introduction to IR and Raman Spectroscopy, New York, 1975, p. 380.
5. *L. Van Haverbeke, H. O. Desseyn*, Ind. Chim. Belg. 39, 239—244 (1974).
6. *A. J. P. Alix*, Nagaswaran Mohan, C. R. Acad. Sci. Paris 1285 (1977)
7. *A. J. P. Alix*, J. Mol. Structure 33, 137 (1976).
8. *M. Avram, C. D. Mateescu*, Spectroscopia de infraroșu. Aplicații în chimia organică Ed. Tehnică, București 1976, p. 95, 501.
9. *L. Y. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1959. p 157
10. *C. Mandravel, V. Em. Saahini, S. Smarandache*, Bul. IPB (1983)

IR Integrate Intensities and Their Correlations with Structural and Kinetic Parameters

The paper deals with the possibility to correlate IR integrate intensities with structural and kinetic parameters for evaluation of the electronic interactions in the series of compounds proceeded from benzamide.

BOOKS

R. Vilcu, M. Leca, TERMODINAMICA POLIMERILOR PRIN CROMATOGRAFIE DE GAZE/ Polymer Thermodynamics by Gas Chromatography, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1987, 238 p.

The book presents the application of gas-liquid chromatography to determinations of thermodynamic properties of polymers.
The first chapter includes, besides classifications of gas chromatographic methods, the constructive principles of gas chromatographs. Some elements of chromatography with mobile gas phase as the mechanism of separation, the retention parameters and the theories of chromatography are considered again in Chapter II for the sake of continuity and clarity. Chapter III is dedicated to presentation of some statistical models of solutions as applied to testing chromatographic data obtained for non-ideal solutions. The thermodynamics of direct gas chromatography applied to dissolution, adsorption and vaporization presented in Chapter IV sets the foundations for thermodynamic treatment of inverse gas chromatogryphy ; this is a complete, rapid and convenient method of studying thermodynamic properties of polymers which makes up the topics of Chapter V. Besides thermodynamics of dissolution and adsorption, this chapter deals with phase transitions in crystalline-amorphous polymers and liquid crystals, glass transitions, other second order transitions in polymers, determination of diffusion coefficients, segregation of copolymers, etc.

I. Teoreanu, L. Nicolescu, N. Ciocea, V. Moldovan, INTRODUCERE ÎN ŞTIINŢA MATERIALELOR ANORGANICE, vol. 2/Introduction into Anorganic Materials Science, Editura Tehnică, Bucureşti, 1987.

This work is dedicated to the synthetic and monographic approach of anorganic materials based on the correlation composition-structure-property-performance that must be taken into account when choosing a material for practical applications.
The first volume "Elements of physical chemistry" treats about structure of anorganic solids, their mechanical-, thermal-, electrical-, magnetic- and surface properties, chemical equilibrium laws, phase and phase equilibriums in systems specific for anorganic materials, heterogeneous dispersed systems and solutions.
The second volume "Anorganic materials" analyses metallic-, ceramic-, glass-, rock- and natural stone materials, mineral bonds, binders, concrete and asbestos cement, with utilizations to buildings, installations and electronic- electrotechnic- nuclear equipments, telecommunications, high temperature processes, energy output, metal processing, catalytic processes, mechanical pieces and equipments.

D. Negoiu, M. Negoiu, STRUCTURA COMBINAŢIILOR ANORGANICE/Inorganic Compounds Structure, Editura Tehnică, Bucureşti, 1987, 547p.

Quantum-mechanical calculations and symmetry concepts are of increasing importance in inorganic chemistry. Simple and approximative calculations can often be of great value in understanding many of chemical phenomena and in suggesting new lines for research.
In the preliminary chapters (molecular symmetry, group theory, directed valence) the stereochemistry of inorganic molecules is explained.
The objective of the second part is to present the backround of simple molecular orbital theory to study the electronic structure of inorganic molecules and to understand various physical properties of these compounds, mainly the electronic spectra.

The third part provides the crystal structures of a number of classes of inorganic combinations (halides, oxides, sulphides, silicates, clusters, non-stoechiometric compounds, inclusion-compounds) and the last part deals with the relationship structure-properties (magnetic, electric-cleavage).

V. Dobrescu, C. Andrei, PROGRESE ÎN CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA POLIOLEFINELOR/Advances in Chemistry and Technology of Polyolefins, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987, 209 p.

The book comprises five chapters.
In the first chapter, there are presented the main achievements and tendencies in the manufacturing of polyolefins.

The advances obtained in chemistry and technology of polyolefin are shown in the following four chapters polymerisation and radical co-polymerisation of ethylene at high pressure, polymerisation of olefins in the presence of Ziegler Natta catalysts, aging through oxidation and photo oxidation and stabilisation of polyolefins.

The work also emphasizes the outstanding advances obtained recently, such as : catalytical systems with performance leading to new types of polyolefine. (Liniar polyethylene with low density, copolymers of ethylene with polar monomers, ionomers, highly efficient stabilizers for oxidation and photo-oxidation).

C. Constantinescu, M. Negoiu, C. Constantinescu, CHIMIE ANORGANICĂ/Anorganic Chemistry, 2 vol. Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.

Volume I. Contents : Radioactivity and structure of atomic nuclei ; Atomic structure ; Chemical bound ; Chemistry of solid state ; Solvents and solutions ; Chemical reactions ; Kinds of chemical reactions ; Complex compounds ; Element — organic compounds.

The second volume treats about elements and their combinations, according to the groupe of the periodical system. Each group of elements is presented on the following pattern : general characteristics, natural state, manufacturing, properties, utilizations and compounds.

H. Sanielevici, Fl. Urseanu, SINTEZELE DE COLORANŢI AZOTICI/Azo Dyestuffs Syntheses, 2 vol., Editura Tehnică, Bucureşti, 1987.

The present book discusses in its two volumes the theoretical and practical aspects of the azo dyestuffs the most numerous and most readily available category of dyestuffs. The first volume deals with the diazotization of aromatic primary amines, covering all the aspects of this process then the mechanism of azo coupling. The last part comprises 98 recipes for the synthesis of azo dyestuffs for oils and fats, dispersion dyestuffs and azoic pigments. The second volume presents some other 292 recipes, syntheses of acid azo dyestuffs and complexable acid azo dyestuffs, direct azo dyestuffs (substantives) and reactive —, basic (cationic) azo dyestuffs.

This work is addressed to chemical engineers, chemical workers, researchers from the research institutes, etc.

D. Turtoi, F. Pascovici, I. Săraru, DICŢIONAR DE CHIMIE ŞI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ROMÂN-RUS/Dictionary of Chemistry and Chemical Technology, Romanian — Russian, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986, 730 p.

This is the first work in the field published in Romania and including about 32,000 Romanian terms put into connection to Russian ones appeared in books and reviews.
The coverage of inorganic, organic and physical chemistry comprises terms dealing with : general chemistry, chemistry of complex compounds, crystal chemistry and crystallography ; geochemistry, mineralogy and petrography, stereochemistry, electrochemistry, photochemistry, chemical kinetics, thermochemistry, colloid chemistry, analytical chemistry, biochemistry, nuclear chemistry, petroleum, coal, pulp and paper, plastics, dyes, building materials, food, glass and ceramics, rubber, agricultural chemistry, metallurgy and metals science.
The selection of terms has been made according to their importance, frequency and difficulty to be translated.
As well, there have been introduced terms of general technics and usual words that are not easy to translate when combinated.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1987—1988

Josef Johann Pilz — Contribuții la obținerea și aplicațiile enzimei lizozim (14.IV.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Viorica Mioara Dincă — Produse auxiliare pentru prelucrarea fibrelor poliacrilonitritice (14.IV. 1987) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Petre Constantin Mărcuță — Studiul metodelor de determinare a bioxidului de sulf din atmosferă (10.VI.1987) Conducător științific prof. dr. docent George Emil Baiulescu

Nina Dumitrescu — Studiul analitic al combinațiilor complexe ale unor elemente bivalente în sisteme ternare (19.VI.1987) Conducător științific prof. dr. docent Grigore Popa

Sorin Radu Straja — Regimuri optime de operare a reactoarelor catalitice (25.VI.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Mahmoud Salwa — Sinteza unor substanțe superficial active cu funcțiuni multiple (26.VI.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Maria Robu — Mase ceramice pentru traductori de tehnica laserilor și ultraacustice din sistemul $PbO—TiO_2—ZrO_2$ cu mineralizatori (7.VII.1987) prof. dr. docent Radu Dinescu

Elisabeta Raluca Bogza — Intermediari din clasa difenileterilor substituiți cu aplicabilitate în industria farmaceutică (8.VII.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Hans Helmut Rehner — Reacții gaz-solid necatalitice în straturi mobile (25.IX.1987) Conducător științific prof. dr. docent Ion Teoreanu

Lyu Young Uk — Coloranți cationici heterociclici (1.X.1987) Conducător științific prof. dr. ing Alexandru Balaban

Tiberiu Popescu Negreanu — Sticle optice alumino-fosfatice cu proprietăți speciale imprimate de prezența ionilor de fier (13.XI.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Petru Baltă

Marcel Ovidiu Vlad — Descrierea mezoscopică a unor efecte sinergetice cu aplicații în cinetica rețelelor (27.XI.1987) Conducător științific prof. dr. docent Eugen Segal

Agneta Caragheorgheopol — Contribuții la studiul structurii moleculare a unor radicali nearomatici (1.XII.1987) Conducător științific prof. dr. docent Victor Emanuel Sahini

Octavian Stănciuc — Reacții nucleofile ale sărurilor de piriliu (2.XII.1987) Conducător științific prof. dr. docent Alexandru Balaban

Adriana Codruța Koutec — Contribuții la studiul chimiei polifenolilor cu aplicații în procesul de vinificare (5. III. 1988) Conducător științific prof. dr. Felicia Cornea

Benonică Coman — Mărimi termodinamice ale vaporilor unor lichide din determinări calorimetrice (22.IV.1988) Conducător științific prof. dr. docent Rodica Vilcu

Marius Andruh — Obținerea combinațiilor complexe și a oxizilor metalici cu proprietăți prestabilite prin precipitare și calcinare (11.V.1988) Conducător științific prof. dr. docent Maria Brezeanu

Nicolae Gușatu — Sinteza unor agenți de suprafață pe bază de esteri și acidului maleic și ai acidului sulfosuccinic (20.V.1988) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Tudor Roșu — Combinații anorganice cu proprietăți semiconductoare (28.V.1988) Conducător științific prof. dr. docent Dumitru Negoiu

Diana Madleine Ilie — Radiotermoluminescența unor polimeri (3.VI.1988) Conducător științific conf. dr. Jean Păun

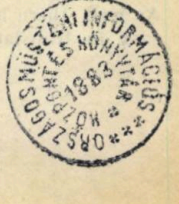
Maria Ionescu — Contribuții la obținerea unor polimeri ai E-caprolactamei cu proprietăți speciale (10.VI.1988) Conducător științific prof. dr. docent Tatiana Oncescu

Dan Doru Alexandru Ciubotaru — Structură-reactivitate în clasa derivaților acidului carbonic (28.VI.1988) Conducător științific prof. dr. docent Alexandru Balaban

Victor Corneliu Radu — Analiza și simularea reactoarelor catalitice în strat fluidizat (4.VII.1988) Conducător științific prof. dr. ing. Gheorghița Jinescu

Kim Chol Sik — Catalizatori zeolitici pentru aromatizarea hidrocarburilor (8.VII.1988) Conducător științific prof. dr. ing. Eugen Pincovschi

Dan Rusu — Sinteza sistemelor de distilare a amestecurilor multicomponente (12.VII.1988) Conducător științific prof. dr. docent Emilian Bratu



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTEHNICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE. ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCŢII DE MAŞINI TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE

apare în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physiques pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti"

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa Institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЕТНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ—САМОЛЕТОСТРОЕНИЕ ХИМИЯ, МЕТАЛУРГИЯ

продолжает прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti"

Составленный на новых основах он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS, ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS, ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES, TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti"

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREŞTI
ROMÂNIA

Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356

1989 MAR 17

Loi 35